ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ-ХИМИКОВ

G=H-TS

XXII ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ (С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)

Нижний Новгород

23-25 апреля 2019 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

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

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

Нижний Новгород, 23-25 апреля 2019 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Нижний Новгород
Издательство Нижегородского госуниверситета
2019

УДК 54
ББК 24
Д 22

XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 23–25 апреля 2019 г.): тезисы докладов. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2019. - 577 с.

ISBN 978-5-91326-506-7

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

ISBN 978-5-91326-506-7 УДК 54
ББК 24

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

© Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 2019

ОРГАНИЗАТОР КОНФЕРЕНЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ЛОБАЧЕВСКОГО

С П О Н С О Р Ы

ДАлХИМ

РОССИЙСКОЕ ПРОФЕССОРСКОЕ СОБРАНИЕ
non multa, sed multum

АНАЛИТ

ОРГКОМИТЕТ

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

Зам. председателя
к.х.н., доцент Асабина Е.А. (ННГУ)
к.х.н., старший преподаватель Крашенинникова О.В. (ННГУ)

Ученый секретарь
к.х.н., доцент 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. (ННГУ)

Зам. председателя
к.х.н., доцент Асабина Е.А. (ННГУ)
к.х.н., старший преподаватель Крашенинникова О.В. (ННГУ)

Ученый секретарь
к.х.н., доцент 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**

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1

Комплексы платиновых металлов с диаминокарбеновыми лигандами

Кинжалов М.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Ациклические диаминокарбены (ADC) представляют собой ближайшие аналоги *N*-гетероциклических карбенов (NHC) – наиболее востребованных лигандов для металлокомплексных катализаторов. ADC высоко вариабельны и характеризуются широким интервалом стерических и донорных свойств; кроме того они обладают высокой ротационной подвижностью, что позволяет им адаптироваться к различным стадиям каталитического цикла. Поэтому комплексы с ADC лигандами зарекомендовали себя как одни из наиболее перспективных катализаторов нового поколения широкого круга органических превращений [1, 2]. Они обладают ярко выраженными каталитическими свойствами, нечувствительны к присутствию кислорода воздуха и влажности.

В докладе будут проанализированы особенности структуры диаминокарбенов и их комплексов с платиновыми металлами, выделены общие черты и различия между циклическими и ациклическими аналогами. Будут обсуждены пути синтеза и способы управления структурой диаминокарбеновых комплексов за счет нековалентных взаимодействий [3–5]. Будет приведены примеры эффективных каталитических систем для реакции кросс-сочетания и гидросилилирования на основе комплексов платиновых металлов с диаминокарбеновыми лигандами и проанализировано влияние структуры, геометрической изомерии, лигандного окружения на каталитическую активность [6–8].

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (18-33-20073 мол_а_вед) и Совета по грантам Президента РФ (МК-4457.2018.3) и проведены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

Список литературы

[1] Boyarskiy V.P., Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. P. 2029–2056.
[2] Slaughter L.M. // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 1802–1816.
[3] Mikherdov A. S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 14129–14137.
[4] Kinzhalov M. A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12785–12789
[5] Mikherdov A. S. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 6722–6733.
[6] Kinzhalov M. A. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. P. 5212–5223.
[7] Valishina E. A. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014, V. 395. P. 162–171
[8] Timofeeva S. A. et al. // J. Catal. 2015. V. 329. P. 449–456.

Синтез, структура и функциональные свойства сополимеров хитозана с виниловыми мономерами и нанокомпозитов на их основе

Мочалова А.Е.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mochalova_ae@mail.ru

Развитие различных направлений «зеленой» химии, в том числе, связанных с переработкой возобновляемых источников сырья, является важнейшим трендом химической науки. Одним из перспективных возобновляемых источников сырья является хитозан – аминополисахарид катионного типа. Синтетические катионные полимеры имеют огромный спектр применения. Однако, наряду с большими достоинствами (возможность регулирования молекулярной массы, состава и архитектуры макромолекул), синтетические катионные полимеры плохо биоразлагаются. Возможности синтеза катионных полимеров на основе природного сырья не так велики, но вызывают большой интерес, поскольку используются в медицине, косметологии, для решения экологических проблем. Целью работы является разработка научных основ химической модификации хитозана путем привитой и блок-сополимеризации с виниловыми мономерами, создания смесевых композиций с синтетическими полимерами, а также нанокомпозиций, содержащих наночастицы золота, комплексная диагностика физико-химических свойств, биосовместимости и биостойкости полученных материалов.

По результатам работы предложена концепция модификации хитозана путем привитой и блок-сополимеризации с широким кругом крупнотоннажных мономеров винилового ряда с различной растворимостью в воде, определены оптимальные условия синтеза, обеспечивающие высокую эффективность процессов. Доказано, что изменение состава и структуры сополимеров позволяет получать материалы с регулируемыми физико-механическими свойствами и биологической активностью. Показано, что полученные блок- и привитые сополимеры могут быть использованы в качестве биоразлагаемых пленочных материалов и газоразделительных мембран, гипоаллергенных материалов для закрытия раневых поверхностей различной этимологии. На основе хитозана и его производных разработаны новые высокоэффективные многофункциональные катионоактивные флокулянты, сорбенты и коагулянты для очистки сточных вод предприятий различных отраслей промышленности.

Разработаны принципы УФ индуцированного формирования НЧ золота в растворах хитозана методами «green» химии с размером частиц меньше 20 нм, узким распределением по размерам и высокой агрегативной устойчивостью дисперсий. Впервые выявлена высокая биологическая активность полученных композиций в условиях гипоксии и действия γ-излучения.

Список литературы

[1] Хитозан: сборник статей / Под ред. К.Г. Скрябина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. – М.: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. 593 с.

Секция 2

Координационные полиэдры UO_n в структурах кристаллов

Пушкин Д.В., Савченков А.В., Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н.
Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: pushkin@samsu.ru

С помощью полиэдров Вороного-Дирихле (**ПВД**) проведен анализ координации 3664 кристаллографически неэквивалентных атомов U (III, IV, V или VI) в структурах кристаллов кислородсодержащих соединений, охарактеризованных с R-фактором < 0.05.

Атомы урана в структуре изученных соединений образуют 18 разных по форме координационных полиэдров (**КП**) UO_n при n в диапазоне от 3 до 12. Два типа КП – октаэдр и пентагональная бипирамида – встречаются для всех четырех степеней окисления урана, причем октаэдры являются наиболее характерным КП для атомов U(V), а пентагональные бипирамиды – для U(VI). Атомы U(IV) чаще всего реализуют КП в форме тригональных додекаэдров, которые в единичных случаях обнаружены и для атомов U(V).

Установлено, что объем ПВД атомов урана в комплексах UO_n уменьшается с ростом степени окисления в ряду U(III) – U(IV) – U(V) – U(VI), составляя в среднем 13.8(1.4), 11.2(4), 10.0(4) и 9.2(2) $Å^3$. Показано, что при фиксированной степени окисления объем ПВД атомов урана практически не зависит от координационного числа и формы КП атомов урана.

Обнаружено, что в подрешетках, содержащих только атомы урана (U-подрешетки) распределение ПВД атомов по числу граней ((p, f) распределение) зависит от числа (k_A) кристаллографически неэквивалентных атомов U в ячейке. Установлено, что при $k_A > 20$ распределение (p, f) для U-подрешеток имеет вид, аналогичный (p, f) распределениям для H-подрешеток и модельной системы «идеальный газ». Этот факт позволяет считать, что при $k_A > 20$ ближний (или кристаллохимический) порядок во взаимном размещении атомов U отсутствует и сохраняется только дальний порядок (трансляционная симметрия). Высказано предположение, что кристаллические вещества, которые содержат подрешетки из химически идентичных атомов с $k_A > 20$, формально можно рассматривать как антиподы квазикристаллов, в структурах которых имеется ближний порядок, хотя отсутствует трансляционная симметрия.

На основе характеристик ПВД атомов в U-подрешетках выявлены соединения, в структуре кристаллов которых предположительно могут существовать связывающие 5f-взаимодействия U-U.

Продемонстрирована возможность использования характеристик ПВД для выявления ошибок, содержащихся в базах кристаллоструктурных данных.

Секция 3

Модель анализа химического взаимодействия промышленных сточных вод при их смешении

Дремичева Е.С.
Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия
E-mail: lenysha@mail.ru

В связи с увеличением объемов и темпов роста промышленного производства возрастает степень техногенного воздействия на природные водоемы как за счет забора воды и планового сброса сточных вод, так и за счет аварийных ситуаций на промышленных предприятиях и водных объектах. Несмотря на внедрение ресурсосберегающих мероприятий и увеличение в системах промышленного водоснабжения доли оборотной воды, естественный состав природных вод, особенно в развитых промышленных регионах, меняется, и этот факт приходится учитывать при организации бытового и производственного водоснабжения. Существенно уменьшить процессы деградации водных объектов можно путем создания эффективной системы обращения со стоками, правильной организацией процесса смешения потоков и их очистки.

В основу математической модели заложен усредненный вариант любых очистных сооружений. Граничные условия на входе в очистные сооружения отражают массы токсичных компонентов, способные обезвреживаться до нормируемого уровня, на выходе – нормируемые концентрации токсичных компонентов, отражающие характер водопользования.

Наиболее общим подходом при решении вопроса о возможности совместной очистки сточных вод, при смешении которых возможны химические взаимодействия, являются термодинамические расчеты с использованием изобарно–изотермического потенциала ΔG (свободной энергии Гиббса), так как он соответствует обычным внешним условиям очистки сточных вод. Именно по величине изменения энергии Гиббса ΔG^0_{298}, равной разности между суммой ΔG^0_{298} продуктов реакции и суммой ΔG^0_{298} реагирующих веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов, определяют направление протекания химических реакций при условии p = const и T = const.

Прогноз состава суммарного стока осуществляется по массам образовавшихся и оставшихся в избытке компонентов и приведением полученных масс к единому уровню опасности (токсичности) [1].

Данные расчеты, основываясь на фундаментальных законах термохимии, позволяют получать информацию по оценке опасности смешиваемых стоков для предотвращения возможного нанесения ущерба водным объектам.

Список литературы

[1] Дремичева Е.С., Гаврилов А.С., Алимбекова Д.Г. Анализ химического взаимодействия смешиваемых стоков промышленных предприятий // Молодой ученый. 2015. № 21 (101). С. 49-54.

Секция 5

Термодинамические исследования биологически активных веществ

Князев А.В., Смирнова Н.Н., Шипилова А.С., Князева С.С.,
Гусарова Е.В., Амосов А.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: knyazevav@gmail.com

Витамины и гормоны – одни из наиболее важных представителей биологически активных веществ. Они жизненно важные и необходимые соединения, каждое из которых выполняет незаменимую и очень важную роль в жизнедеятельности организма. Витамины - органические соединения, которые необходимы для нормального функционирования практически всех процессов в организме. Большинство витаминов учувствуют в биохимических реакциях в качестве коферментов или их предшественников. Гормоны - это продукты внутренней секреции, которые вырабатываются специальными железами или отдельными клетками, выделяются в кровь и разносятся по всему организму, вызывая определенный биологический эффект. Данные вещества всегда представляли интерес для химии с точки зрения их синтеза. Однако важным является не только получение соединения, но и информация о его физико-химических свойствах и структурных характеристиках. Проведено комплексное исследование физико-химических свойств и строения витаминов группы В, таких как рибофлавин (B_2), никотиновая кислота (B_3), мио-инозитол (B_8), дигидрат фолиевой кислоты (B_9), левокарнитин (B_{11}) и цианокобаламин (B_{12}), и стероидных гормонов, таких как гидрокортизон ацетат, метилпреднизолон и метилпреднизолон ацепонат. Выполнено калориметрическое определение температурных зависимостей теплоемкости данных соединений в диапазоне от 6 до 350 К и вычислены стандартные термодинамические функции: теплоемкость, энтальпия нагревания, энтропия и функция Гиббса нагревания в температурном интервале 0 – 350 К. Установлен тип топологии структуру по данным мультифрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости. Определены энергии сгорания исследуемых образцов при T = 298.15 К. Проведено термодинамическое моделирование некоторых биохимических процессов с участием данных соединений. Определены энтальпии сублимации исследуемых образцов с помощью метода пьезоэлектрического микровзвешивания. Изучены термических свойств и особенностей теплового расширения соединений дифференциальной сканирующей калориметрией и низкотемпературной рентгенографией. Методом рентгеноструктурного анализа проведены структурные исследования стероидных гормонов и сольватов на их основе. Кроме того, решена задача по разработке методов выделения и методологии исследования кристаллических белков из природных объектов. Впервые проведено низкотемпературное термодинамическое исследование кристаллического белка на примере гевеина.

Секция 6

Загрязняющее действие материала аппаратуры при получении особо чистых оптических материалов

Вельмужов А.П.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
E-mail: velmuzhov.ichp@mail.ru

При получении и глубокой очистке веществ наряду с удалением примесей за счет разделительных эффектов происходит их поступление из стенок аппаратуры, применяемой для организации процесса. Требуемый в настоящее время высокий уровень чистоты некоторых простых веществ и их соединений делает необходимым учитывать и минимизировать загрязняющее действие материала аппаратуры. Основным материалом, используемым для изготовления реакторов высокотемпературного синтеза большого числа особо чистых стеклообразных и кристаллических веществ, является кварцевое стекло. К перспективным веществам, для синтеза которых используют аппаратуру из кварцевого стекла, относятся халькогенидные стекла, высокая оптическая прозрачность которых в среднем ИК диапазоне чувствительна к примесям водорода, кислорода и гетерогенных включений. Практика получения этих стекол выявила загрязняющее действие кварцевой аппаратуры, заключающееся в поступлении примеси водорода и оксидов кремния в стеклообразующий расплав при гомогенизирующем плавлении шихты. Химическое взаимодействие водорода с халькогенидным расплавом приводит к образованию SH-, SeH-, GeH- и AsH-групп, имеющих полосы селективного примесного поглощения в спектральном диапазоне 2–5 мкм. Поступление оксидов кремния в халькогенидный расплав способствует появлению интенсивных полос поглощения в области 9.1–9.6 мкм и увеличению содержания гетерогенных примесных включений. Это значительно ухудшает оптические свойства халькогенидных стекол и ограничивает их практическое применение. Поэтому задачи определения концентрации водорода в кварцевом стекле, изучения его поведения при термической обработке и исследования поступления водорода и оксидов кремния из кварцевого реактора в халькогенидный расплав являются актуальными.

Объектами исследования были стеклянные кварцевые трубки отечественных и зарубежных марок, используемые для изготовления реакторов синтеза особо чистых веществ и материалов. Для исследования поступления примесей из кварцевого реактора в халькогенидный расплав использовали образцы особо чистых стекол систем As-S, Ge-S и Ge-Se. Методом ИК-Фурье спектроскопии определено содержание гидроксильных групп в стеклянных кварцевых трубках, профиль распределения концентрации OH-групп по толщине стенки и кинетика их удаления при термообработке в температурном

интервале 750–950°C. Определены условия термической обработки, позволяющие на два порядка снизить содержание OH-групп в кварцевых трубках. С использованием дейтерированной воды впервые продемонстрировано влияние внешней атмосферы, в которой находится реактор, на содержание примеси водорода в халькогенидных стеклах за счет проницаемости кварцевых стенок. Исследовано поступление гетерогенных примесных включений в стеклообразующий расплав при отделении халькогенидного стекла от стенок кварцевого реактора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 18-73-10083).

Рафинирование жидкой стали: полтора века развития и совершенствования технологических процессов

Сафонов В.М., Мялкин И.В.
Выксунский филиал национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Выкса, Россия
E-mail: wmsafonov@gmail.com

В современных условиях непрерывный рост требований к потребительским свойствам продукции определяет уровень чистоты стали. При поточном производстве обеспечение возрастающих требований к свойствам стали требует достижения необходимых термодинамических условий при достаточно высокой скорости массообмена с системе «металл-шлак-газ».

В 1856 г. способ переработки чугуна в сталь, носящий имя Генри Бессемера, произвел переворот в сталелитейной промышленности. Способ отличался простотой и позволял получать жидкую сталь, которую разливали в слитки удобной формы и развеса для последующей обработки. Вместе с тем следует отметить, что чистоту бессемеровской стали по вредным примесям полностью определяло качество шихты. Так, содержание серы и фосфора в этой стали достигало 0.070 и 0.090% соответственно.

Для переработки накапливающегося стального лома в 1866 г. французский инженер Мартен применил регенеративную печь Сименса, в рабочем пространстве которой он получал достаточно высокую температуру, для плавления твердой металлошихты.

Первый технологический процесс, открывший возможность рафинировать металл в ходе плавки, опробован англичанами Томасом и Гильхристом в 1878 г. Авторы процесса предложили футеровать бессемеровский конвертер доломитом, а для формирования шлака применяли известь. Чистота бессемеровской и мартеновской стали по содержанию серы и фосфора возросла, концентрация последних снизилась до 0,050% каждого элемента.

Процесс рафинировани я металла в дуговой сталеплавильной и мартеновской печах, а также в кислородном конвертере продолжали совершенствовать до начала 60-х годов прошлого века.

Следующий уровень рафинирования был достигнут металлургами в результате применения агрегата для комплексной ковшовой обработки стали, который получил название «*ASEA-SKF»* и был применен в 1964г. в Швеции. До 80-х годов XX-го века агрегат применяли в основном для получения специальных марок стали. Дальнейшее развитие ковшовой обработки привело к распространению данного агрегата для производства стали массового сортамента в электросталеплавильных и конвертерных цехах.

Учитывая важную роль примесей железа в формировании механических и технологических свойств для различных групп марок стали современная технология ковшовой обработки позволяет обеспечить: содержание серы ниже 0.0010 %, например, для трубных марок стали; содержание фосфора ниже

0.010%; углерода для ультранизкоуглеродистой стали от 0.002 до 0.005%,; общего кислорода менее 0.0015 – 0.0020%; азота до 0.0020% и водорода ниже 0.00015%.

Совершенствование технологии ковшового рафинирования стали позволило достичь достаточно высоких значений коэффициента распределения примеси, вместе с тем увеличение скорости массообмена в условиях поточного производства сопровождается рядом негативных воздействий на процесс. Параллельно с проведением основной технологической операции рафинирования металла от конкретной вредной примеси в ванне расплава проходит ряд физико-химических процессов, которые снижают эффективность ее удаления. Данное воздействие выражается, как правило, в изменении состава металла и шлака и ухудшения рафинирующего потенциала системы «шлак-металл».

ПРИГЛАШЕННЫЕ ЛЕКЦИИ

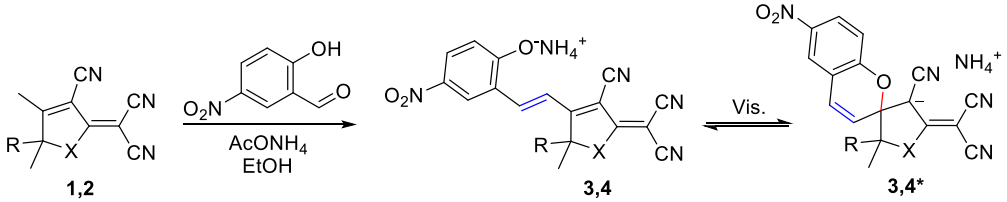
Секция 1

Трехкомпонентный синтез новых обратных фотохромов с полинитрильным акцептором

Беликов М.Ю., Иевлев М.Ю., Федосеев С.В.
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия
E-mail: belikovmil@mail.ru

Исследования в области обратных (негативных) фотохромов являются актуальными в настоящее время из-за возможности применения таких структур в различных областях [1]. По сравнению с классическими, обратные фотохромы значительно менее распространены. Одной из новых групп фоточувствительных соединений данного типа, для которой известны лишь единичные представители, являются соединения с полинитрильным акцепторным (ПА) фрагментом [1].

В данной работе представлены первые результаты наших исследований в области создания широкого ряда обратных фотохромов на основе различных ПА. На начальном этапе были синтезированы соединения **1**,**2**, в которых полинитрильный акцептор включен в структуру производных фурана и пиррола. Далее было проведено взаимодействие акцепторов **1**,**2** с 2-гидрокси-5-нитробензальдегидом в присутствии ацетата аммония. Результатом данной трехкомпонентной реакции явилось образование ионных соединений **3**,**4**.



1,**3**: R=Me, X=O; **2**,**4**: R=OH, X=NH

Рис. 1. Схема образования соединений **3**,**4**

Обнаружено, что структуры **3**,**4** проявляют обратный фотохромизм в различных растворителях под действием видимого света. В ходе данного процесса наблюдается контрастный переход окрашенных полисопряженных структур **3**,**4** в практически бесцветные спиропираны **3**,**4***, в которых цепь сопряжения нарушена.

Представленный результат демонстрирует широкие возможности для направленного синтеза новых представителей обратных фотохромов типа **3**,**4** с ПА в структуре, так как представляется перспективным в широких пределах варьировать структуры всех трех исходных компонентов реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10065).

Список литературы

[1] Aiken S. Edgar R.J.L., Gabbutt C.D., Heron B.M., Hobson P.A. // Dyes and Pigments. 2018. P. 92-121.

Скрининг и антибактериальная активность азолов

Кудаярова Т.В.[1], Бутина Ю.В.[2], Мочалина К.Е.[1], Питева Ю.А.[1], Данилова Е.А.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, Иваново, Россия*
[2]*Ивановская государственная медицинская академия, Иваново, Россия*
E-mail: melenchuktv@mail.ru

Основной и наиболее важной задачей фармацевтической химии является поиск и разработка новых малотоксичных лекарственных препаратов с более выраженным терапевтическим эффектом и меньшей степенью проявления побочных действий. Отличительной особенностью современного поиска лекарств является широкое использование химических соединений различных классов, полученных синтетическим путем.

На сегодняшний день известно большое количество лекарственных средств, содержащих *1,2,4-триазольные фрагменты* и обладающих широким спектром фармакологического действия: противогрибковой, антибактериальной, антивирусной, гипотензивной, аналептической, антидепрессивной, диуретической, антиоксидантной и антигистаминной активностями. Кроме того, известно, что *3,5-диамино-1Н-1,2,4-триазол* проявляет умеренную противоопухолевую активность на модели лимфоидной лейкемии L-1210. Другое гетероциклическое соединение, эталонный антигипоксант, выпускаемый под торговым наименованием *«Амтизол», – 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазол* является изомером *2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола*, составляющего основу таких лекарственный средств, как диакарб, метазоламид, этазол, тизанидин, проявляющих противовоспалительную, противомикробную, противовирусную, бронхолитическую, противотуберкулезную и противоопухолевую активности.

Нами была проведена оценка действия фармакологических и токсических эффектов у ранее синтезированных нами азолов с использованием программ PASS и GUSAR.

Полученные результаты прогноза биологической активности и токсичности синтезированных соединений с помощью программ PASS и GUSAR раскрывают дополнительные медико-биологические возможности указанных соединений и могут быть использованы при планировании дальнейших экспериментальных исследований в системах *in vitro и in vivo.*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 18-73-00217.

Гидрирование непредельных циклических углеводородов в присутствии наночастиц металлов переменной валентности, стабилизированных на различных носителях

Небыков Д.Н., Щербакова К.В., Давыдова Т.М.
Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия
E-mail: nervwho@gmail.com

В настоящее время разработка энергоэффективных процессов гидрирования является актуальной задачей для химической технологии. Продукты гидрирования непредельных циклических углеводородов находят широкое применение в различных областях химической промышленности, например, циклооктан - в производстве пробковой кислоты; циклододекан используется для получения додеканамида; пинан применяется как важный полупродукт в парфюмерной промышленности; а тетрагидродициклопентадиен является одним из составляющих высококалорийного ракетного топлива.

В промышленности данные процессы проводят при температуре до 200°С и давлении до 100 атм в присутствии никелевых катализаторов или используют дорогостоящие катализаторы на основе металлов платиновой группы.

Нами были проведены исследования процессов гидрирования циклических непредельных углеводородов, которые осуществлялись в трехфазной системе в присутствии наноструктурированных катализаторов (на основе Cu, Fe, Co или Ni) в реакторе проточного типа при атмосферном давлении.

Катализаторы получали пропиткой носителя водным раствором соли предшественника, с последующим восстановлением тетрагидроборатом натрия или гидразин моногидратом. В качестве носителей были использованы γ-Al_2O_3, цеолит NaX, катионообменная смола и активированный уголь.

Установлено, что в зависимости от используемой подложки и восстановителя полученные катализаторы имеют различную морфологию поверхности, что в свою очередь влияет на их стабильность и активность.

Также сравнение катализаторов показало, что наибольшую активность и селективность по целевому продукту показывают нанесенные наночастицы никеля. Их применение позволяет проводить процесс при атмосферном давлении с выходами продуктов исчерпывающего гидрирования до 100% при практически полной конверсии сырья, при температуре процесса не превышающей 160°С.

Предлагаемый способ, по предварительной оценке, позволяет, в отдельных случаях, повысить удельную производительность в несколько раз по сравнению с имеющимися аналогами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00183.

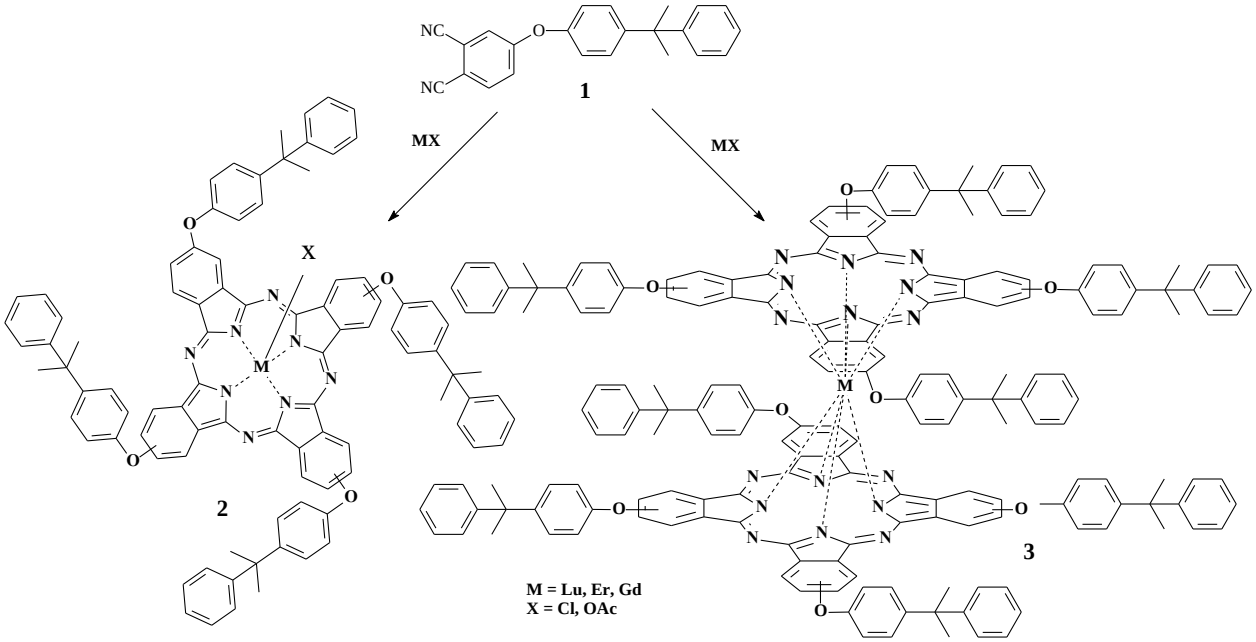
Синтез и свойства 4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианинов с редкоземельными металлами.

Тихомирова Т.В., Смирнов А.А., Налимова К.А., Шапошников Г.П., Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, Иваново, Россия
E-mail: tararjkina@mail.ru

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию спектральных свойств металлокомплексов различного строения на основе тетра-4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталоцианина с эрбием, лютецием и гадолинием.

Кипячением 4-[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенокси]фталонитрила (**1**) в *изо*-амиловом спирте с хлоридами/ацетатами редкоземельных металлов (Lu, Er, Gd) в присутствие ДБУ получили однопалубные (**2**) и двухпалубные комплексы (**3**). Контроль реакции осуществляли спектрально. Полученную реакционную массу обрабатывали смесью воды со спиртом, образовавшийся осадок отфильтровывали и высушивали. Разделение продуктов реакции проводили с привлечением колоночной хроматографии.

Строение всех полученных соединений подтверждали методами MALDI-TOF-спектрометрией, ИК и электронной спектроскопией.



Изучены спектральные свойства синтезированных комплексов в органических растворителях. Показано, что положение основной полосы поглощения для монокомплексов (**2**) не зависит от природы металла, а для комплексов сэндвичевого строения (**3**) наблюдается батохромный сдвиг Q-полосы с увеличением ионного радиуса металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 17-73-20017.

Секция 2

Синтез и свойства новых оксидных материалов на основе феррита иттрия-бария $Y_xBa_{5-x}Fe_{5-y}Co_yO_{15\pm\delta}$

Брюзгина А.В., Урусова А.С., Дьякова А.В., Елохова А.А., Кузинкина М.И., Соломахина Е.Е., Черепанов В.А.
Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: anna.brjuzgina@urfu.ru

Исследование посвящено получению оксидных материалов нового класса на основе иттрия и бария $Y_2Ba_3Fe_5O_{15\pm\delta}$, изучению их кристаллической структуры и свойств. Сложные оксиды иттрия-бария состава $Y_xBa_{5-x}Fe_{5-y}Co_yO_{15\pm\delta}$ с x = 2 и $0\leq y\leq 3.0$ и с y = 0 и $1.8\leq x\leq 2.3$ были синтезированы по керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе, с последующим медленным охлаждением оксида до комнатной температуры со скоростью 100˚/ч или закалке на массивную металлическую пластину со скоростью 500˚/мин.

Аттестацию полученных оксидов осуществляли методом рентгеновской порошковой дифракции в $Cu_{K\alpha}$-излучении. По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что синтез образцов необходимо проводить по глицерин-нитратной технологии с отжигом при 1373К и заключительный отжиг необходимо проводить при 1373 К с последующей закалкой.

Однофазный образец состава $Y_2Ba_3Fe_5O_{15\pm\delta}$ в данных условиях получен не был. Образец номинального состава $Y_{1.875}Ba_{3.125}Fe_5O_{15\pm\delta}$ по результатам РФА был получен с примесью перовскитоподобной фазой не превышающей 5%. Дальнейшее исследование будет направлено на небольшое варьирование соотношения иттрия и бария.

По результатам РФА и ПЭМ на данный момент исследования нового класса оксидных материалов было установлено, что оксиды состава $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{15\pm q}$ с $2.1<y\leq 3.0$ были получены с примесной фазой кубического перовскита состава $BaY_{0.1}Fe_{0.9-y}Co_yO_{3-\delta}$, а составы $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{15\pm q}$ с $0.5\leq y<1.7$ были получены с примесной фазой кобальт замещенного феррита иттрия $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$. Для состава $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{15\pm\delta}$ область гомогенности соответствует $1.7\leq y\leq 2.1$, образцы кристаллизуются в тетрагональной симметрии.

С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии кристаллическая структура оксидов $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{15\pm\delta}$ в интервале составов $1.7\leq y\leq 1.8$ была описана в рамках тетрагональной ячейки типа $a_p\times a_p\times 3a_p$, составы с $1.9\leq y\leq 2.1$ - в рамках тетрагональной ячейки типа $a_p\times a_p\times 5a_p$.

Методом ТГА для однофазных оксидов получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры T=298–1373 К на воздухе. Показано, что введение кобальта в позицию железа приводит к уменьшению содержания кислорода в образцах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-01283 мол_а.

Секция 3

Определение нового антитромботического лекарственного средства в плазме крови и моче лабораторных животных методами ВЭЖХ и ВЭЖХ/МС

Леонов К.А.[1], Вишенкова Д.А.[2]
[1]*ООО «Инновационные фармакологические разработки» (ООО «Ифар»), Томск, Россия*
[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
E-mail: leonov_k90@mail.ru

Тромбообразование наряду с артериальной гипертензией и ишемией тканей сердца и головного мозга приводит к острому коронарному синдрому, инфаркту миокарда, инсульту, что способствует высокой смертности и инвалидизации. В связи с ограничениями и побочными эффектами применения современных ингибиторов агрегации тромбоцитов (антиагрегантов) актуален поиск новых средств лечения и профилактики тромбообразования [1-2]. Для решения обозначенных проблем синтезирован инновационный ингибитор агрегации тромбоцитов (кодовое наименование – GRS), созданный на основе новой молекулы, производного индолинона [3]. Разработанное лекарственное средство с новым механизмом действия – экзогенный донор оксида азота и активатор гуанилатциклазы, обладает также антигипертензивными и кардиопротекторными свойствами. В рамках доклинических испытаний при изучении фармакокинетики нового фармакологического средства важнейшими характеристиками являются всасывание и выведение, которые позволяют установить вид лекарственной формы, дозу и условия приема будущего препарата.

В настоящем исследовании разработаны и валидированы аналитические методики количественного определения GRS в плазме крови и моче лабораторных крыс и кроликов методами ВЭЖХ-УФ и ВЭЖХ/МС. Для извлечения аналита из биологических сред применен метод жидкостно-жидкостной экстракции по принципу QuEChERS. С помощью разработанных методик проведен анализ образцов плазмы крови и мочи в фармакокинетических исследованиях линейности доз, многократного введения, абсолютной и относительной биодоступности, выведения, рассчитаны фармакокинетические параметры и установлены особенности всасывания и выведения нового антитромботического лекарственного средства.

Список литературы

[1] Чарная М.А., Морозов Ю.А. // Кардиология и сердечно-сосудистая хирургия. 2009. № 1. С. 34-40.
[2] Bhatt D.L., Topol E.J. // Nature. Reviews. 2003. Vol. 2, pp.15-19. DOI: 10.1038/nrd985
[3] Граник В.Г., Рябова С.Ю., Григорьев Н.Б. // Успехи химии. 1996. Т. 66. № 8. С. 792-807.

Разработка флуориметрического метода анализа смесей натуральных и синтетических пищевых красителей одного оттенка

Николаева А.А.
Томский политехнический университет,
Томск, Россия
E-mail: ivanovaaa@tpu.ru

На сегодняшний день для анализа пищевых красителей применяют разнообразные методы [1]: спектрофотометрические, хроматографические, электрохимические и капиллярный электрофорез. Все известные методы имеют свои достоинства и недостатки, а анализ смеси нескольких красителей возможен только с помощью двух – капиллярный электрофорез и хроматография. Но капиллярный электрофорез является низко чувствительным методом анализа, а хроматография одним из дорогостоящих методов химического анализа.

Целью научной работы является разработка флуориметрического метода анализа смеси синтетических красителей оранжевого цвета (понсо 4R (Е124) и желтый солнечный закат (Е110)), а также синтетического кармуазина (азорубина, Е122) и натурального красного свекольного (бетанина, Е162) красного цвета.

Флуориметрический метод анализа отличается высокой чувствительностью, широким диапазоном определяемых концентраций и возможностью анализа нескольких веществ в смеси. Совместный флуориметрический анализ смесей пищевых красителей проводили на анализаторе жидкости «Флюорат-02-Панорама» в режиме синхронного сканирования образца (табл. 1).

Таблица 1. Флуориметрический анализ смесей красителей.

Соотношение объемов, мл	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
Желтый солнечный закат (Е110) + понсо 4R (Е124)		
3+1	7,50+2,50	8,00+2,20
1+3	2,50+7,50	3,58+7,22
3+3	5,00+5,00	5,45+4,43
Красный свекольный (Е162) + кармуазин (Е122)		
3+1	750,00+2,50	645,40+2,99
1+3	250,00+7,50	221,04+8,06
3+3	500,00+5,00	459,65+5,67

Разработанная флуориметрическая методика позволяет выявлять фальсификат продуктов питания – замену безопасных натуральных пищевых красителей на дешевые синтетические того же цвета, которые могут вызывать аллергические реакции.

Список литературы

[1] Yamjala K., Nainar M. S., Ramisetti N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry–a review //Food chemistry. 2016. Vol. 192. P. 813-824.

Секция 4

Новые флуоресцентные сенсоры на основе *бис*(дипиррометенатов) цинка(II) для детектирования фуросемида в органических средах

Ксенофонтов А.А.[1], Ступикова С.А.[1,2], Антина Е.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: ivalex.09@mail.ru

Фуросемид (Fur) относится к классу петлевых диуретиков, вызывающих быстро наступающий, сильный и кратковременный диурез. Фуросемид не является допинговым средством, но применяется в спортивной медицине для сокрытия и выведения запрещённых веществ, а также быстрого снижения веса. Вследствие этого Всемирным антидопинговым агентством фуросемид приравнен к допинговым препаратам. В результате в настоящее время возникла острая необходимость разработки методик быстрого обнаружения малых количеств фуросемида в органических средах для эффективного допинг-контроля. Эффективные методы экспресс-анализа могут быть разработаны на основе высокочувствительных флуоресцентных сенсоров. Флуоресцентные сенсоры известны как точный, высокочувствительный инструмент для исследования состава абиотических и биотических объектов. Такие сенсоры могут быть разработаны на основе *бис*(дипиррометенатов) цинка(II) ($[Zn_2\mathbf{L}_2]$), квантовый выход флуоресценции которых чувствителен к природе сольватирующей среды.

Цель работы заключается в экспериментальном (фотометрическое и флуоресцентное титрование, ИК-спектроскопия, ДСК, РФА, компьютерное моделирование) обосновании применения $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ в качестве молекулярных платформ для создания высокочувствительных флуоресцентных сенсоров фуросемида в органических средах.

Спектральные исследования показали, что увеличение концентрации фуросемида в растворе вызывает снижение интенсивности флуоресценции $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ в 1,4–2 раза (в зависимости от природы лиганда в составе $[Zn_2\mathbf{L}_2]$) и незначительный (1-2 нм) длинноволновый сдвиг максимума полосы испускания. Результаты флуоресцентного титрования позволили установить состав образующихся в растворе супрамолекулярных комплексов – $[Zn_2\mathbf{L}_2(Fur)_2]$. Анализ зависимости Штерна-Фольмера свидетельствует о том, что тушение флуоресценции $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ при увеличении концентрации фуросемида имеет не только динамическую, но и статическую природу.

Важной характеристикой для сенсоров является предел обнаружения аналита, который в зависимости от природы [Zn_2**L**$_2$], составил $1\cdot10^{-11}$ – $7.9\cdot10^{-10}$ моль/л.

Медленной выкристаллизацией из насыщенных растворов получены кристаллосольваты [Zn_2**L**$_2$] с Fur, проведен их РФА, ИК-, спектрофлуориметрический анализ. Полученные результаты создают научную базу для разработок на основе [Zn_2**L**$_2$] флуоресцентных сенсоров фуросемида в органических средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00031 мол_а).

Сопряжение p-электронов как физическая основа, обеспечивающая полевую эмиссию электронов в углеродных нанотрубках

Томилин О.Б., Родионова Е.В., Родин Е.А., Мурюмин Е.Е.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,
Саранск, Россия
E-mail: Rodionova_j87@mail.ru

Сопряжение p-электронов в углеродных нанотрубках порождает вакантные молекулярные орбитали (ЭМО) с предельной локализацией электронной плотности на концах нанотрубки [1]. В настоящей работе рассмотрены модели открытых и закрытых ультракоротких углеродных нанотрубок (ОСУНТ) хиральности (n,n) и (n,0). Величина напряженности приложенного постоянного электрического поля варьировалась в пределах 0-1,5В/Å. Расчеты электронного строения модельных молекул проводились методом Хартри-Фока в базисе 3-21G и DFT в приближении B3LYP/3-21G из пакета прикладных программ FireFly. Приложение постоянного электрического поля вдоль оси нанотрубки приводит к переходу ЭМО в валентную зону, тем самым обеспечивая физическую основу полевой эмиссии электронов, что не противоречит теории Фаулера-Нордхейма. Типичные зависимости энергии ЭМО от напряженности приложенного электрического поля приведены на рисунке 1.

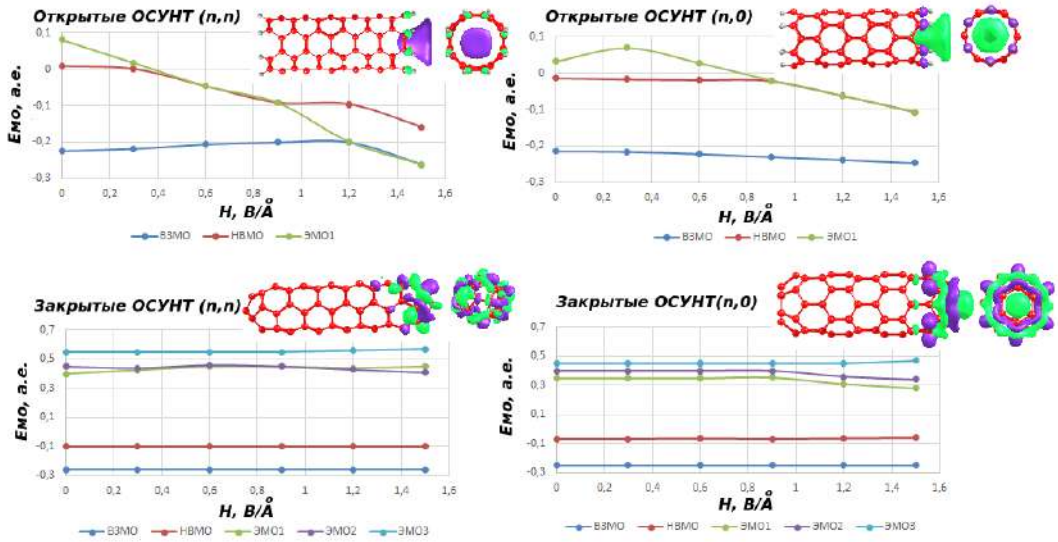


Рис. 1.
Зависимость энергий граничных МО и ЭМО от величины приложенного постоянного электрического поля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 18-33-00588 мол_а.

Список литературы

[1] Tomilin O.B., et al. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2018. Vol. 9. №1. P. 70-72.

Секция 5

Разработка методики синтеза и исследование алюмосиликатов со структурой галлуазита различной морфологии

Аликина Ю.А.[1], Калашникова Т.А.[2], Голубева О.Ю.[1]
[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: morozowa_u_a@mail.ru

Галлуазит - глинистый слоистый природный минерал из группы каолина, каолинитовой подгрупп, в природе распространен в виде различных морфологий (трубчатая, сферическая, пластинчатая). Наибольшее применение нашел трубчатый галлуазит из-за своих уникальных свойств, а именно бивалентной способности. Однако данный однофазный минерал до сих пор не получен синтетическим путем. В то же время другие морфологии галлуазита вообще не нашли своего применения, и также не были синтезированы в лабораторных условиях, литературных данных о них крайне мало.

Целью данной работы является разработка методики синтеза соединений со структурой галлуазита различной морфологии (трубчатой, сферической), изучение их свойств и проведение сравнительной характеристики.

С использованием подхода, разработанного в лаборатории исследования наноструктур ИХС РАН, осуществлен синтез в гидротермальных условиях. Получение образцов заданной морфологии было подтверждено данными электронной микроскопии. Результаты исследования образцов галлуазита различной морфологии методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии говорят об их предельной схожести. При этом физико-химические свойства образцов с нанотрубчатой и сферической морфологией значительно различаются. Так, по итогам измерения, удельная поверхность образцов с нанотрубчатой морфологией составляет 21.1 $м^2/г$, что схоже с соответствующими значениями для природных нанотубулярных образцов – 40.6 $м^2/г$. Удельная поверхность образцов со сферической морфологией составила 450-470 $м^2/г$. Сорбционная емкость синтетического нанотрубчатого галлуазита несколько ниже (25 мг/г), чем у природного минерала (40.5 мг/г). При этом сорбционная способность образцов со сферической морфологией в четыре раза превышает таковую для образцов с трубчатой морфологией (как природных, так и синтетических образцов), и находится на уровне значений, характерных для активированного угля. Полученные результаты открывают широкие перспективы получения новых материалов с улучшенными свойствами путем направленного гидротермального синтеза заданной морфологии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №18-03-00156/18).

Секция 6

Использование полианилина в составе эпоксидных полимерных материалов

Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Применение полианилина (ПАНи) в составе полимерных лакокрасочных материалов позволяет получать покрытия с повышенными защитными и физико-механическими свойствами [1-3]. Однако для достижения этой цели необходимо равномерное распределение ПАНи по объему покрытия. Обычно для этого необходимо предварительное диспергирование ПАНи. Данный процесс является энергоемким. Однако, для эпоксидных материалов, отверждаемых аминными отвердителями, может быть использован другой способ равномерного распределения ПАНи в объеме материала. Равномерное введение ПАНи осуществлялось за счет предварительной модификации аминного отвердителя по разработанной ранее методике [3]. Актуальным является исследование влияния модифицированных сшивающих агентов на свойства эпоксидных полимерных материалов, полученных с их использованием.

В качестве сшивающих агентов применялись 2-метилпентаметилен-1,5-диамин (МПМД), триэтилентетрамин (ТЭТА), полиэтиленполиамин (ПЭПА). В качестве модифицирующей добавки использовалась недопированная эмеральдиновая форма ПАНи. Исследованы оптические свойства модифицированных ПАНи аминных сшивающих агентов. Установлено, что с течением времени происходит изменение структуры ПАНи, введенного в аминный отвердитель, о чем свидетельствует его электронный спектр поглощения. Показано влияние структуры аминного отвердителя, модифицированного ПАНи, на процесс отверждения эпоксидных композиций. Установлено, что структура аминного отвердителя влияет на предел совместимости в тройной системе «эпоксидный олигомер – аминный отвердитель - ПАНи». Показано, что наиболее равномерного распределения ПАНи по объему эпоксидного полимерного материала удается добиться при использовании МПМД. Показано, что независимо от структуры аминного отвердителя покрытия, содержащие ПАНи, обладают более высокими защитными свойствами при экспозиции в коррозионно-активной среде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00503 мол «а».

Список литературы

[1] Курбатов В.Г., Ильин А.А., Индейкин Е.А // ЛКМ и их применение. 2011. № 8. С. 47–49.
[2] Armelin E., Aleman C., Iribarren J.I. // Prog. Org. Coat. 2009. V. 65. P. 88–93.
[3] Kurbatov V., Ilyin A., Indeikin E. // Polymers Paint Colour J. 2012. V. 202. P. 44–45.

Окисление стали на современном этапе развития металлургии

Мялкин И.В., Сафонов В.М.
Выксунский филиал НИТУ "МИСиС", Выкса, Россия
E-mail: i.v.myalkin@gmail.com

Современной стратегией сталеплавильного производства является получение стали с низким содержанием неметаллических (как правило, оксидных) включений, для чего концентрация растворенного в стали кислорода должна быть минимальной (не выше 20 - 25 ppm). Обеспечение такой концентрации кислорода в жидком металле в течение внепечной обработки и разливки возможно при содержании растворенного алюминия не менее 0,015 - 0,02%. При этом в условиях производства стали в агрегате ковш-печь (АКП) происходит непрерывное снижение содержания алюминия в стали (вторичное окисление). В результате вторичного окисления может происходить увеличение числа неметаллических включений в стали. Включения эти, как правило, мелкие и потому трудно выводимые.

В настоящем исследовании проведен детальный анализ процессов вторичного окисления стали. В литературных источниках [1, 2] показано, что, основную роль в нем играют межфазные границы ванны металла с фазами, содержащими кислород. Такими поверхностями традиционно считают «металл-воздух» (область «пятна», диспергирование капель шлака и металла в рабочее пространстве АКП), а также «шлак-металл». В докладе проанализировано влияние химического состава стали, вязкости, интенсивности ее перемешивания на развитие процесса вторичного окисления. Уточнен механизм окисления алюминия в стали в условиях перемешивания ванны расплава при обработке в АКП.

Таким образом, в докладе выявлены и детально проанализированы возможные факторы, влияющие на кинетику производства и характеристики получаемой стали.

Список литературы

[1] Поживанов М.А., Шахпазов Е.Х., Свяжин А.Г. Выплавка стали для автолиста М.: Инерконтакт Наука, 2006, 166с.

[2] Lee K.Y., Park J.M., Park C.W. Rate of reoxidation of ultra-low carbon steel in contact with slag of various compositions. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.

СЕКЦИОННЫЕ

ДОКЛАДЫ

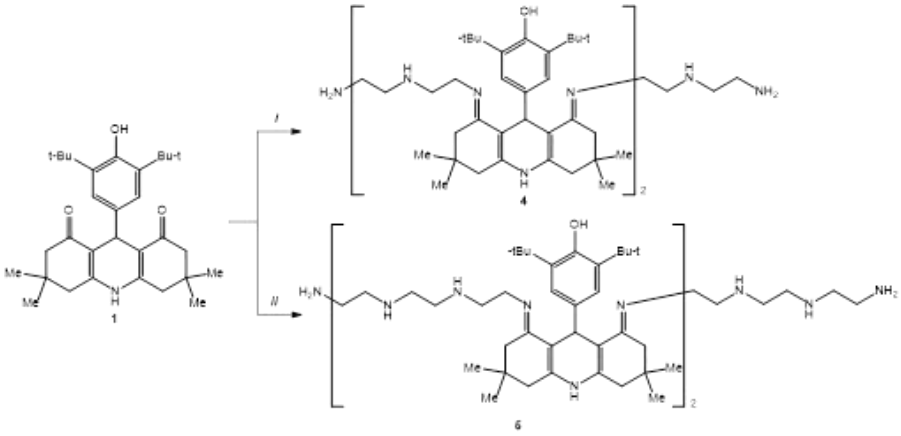
СЕКЦИЯ 1

Органическая, биомедицинская, элементорганическая химия и химия высокомолекулярных соединений

Synthesis and Properties of Oligoazomethines Based on Decahydroacridinedione

Chigorina T.M., Egorov D.I.
North-Ossetian State University, Vladikavkaz, Russian Federation
E-mail: tchigorina@mail.ru

1,8-Dioxodecahydroacridines possess a broad spectrum of useful properties, the most important of which are biological activity and recently discovered possibility for using them as laser dyes. On the other hand, the presence in decahydroacridine-1,8-dione molecules of several potential reaction centers and their mutual arrangement makes them convenient substrates for the preparation of various hydrogenated acridine derivatives and transformation into other classes of organic compounds, including polyazaheterocycles. The most important aspects of the chemistry of 1,8-dioxodecahydroacridines are related to the development of new general procedures for their synthesis avoiding strongly acidic medium. Furthermore, the presence of two isolated carbonyl groups in 1,8-dioxodecahydroacridine molecule provides the possibility for the synthesis of new functional derivatives.We accomplished for the first time the condensation of decahydroacridinedione contaning a sterically hindered phenol fragment at the 9-position with aliphatic binucleophiles, namely triethylenetetramine and hexamethylenediamine. We believed that the synthesis of Schiff bases by condensation of **1** with diamines **2** and **3** in pyridine under ultrasonic irradiation at 40 kHz would be the most appropriate conditions. Following this procedure, the reaction of **1** with triethylenetetramine in pyridine (irradiation for 2–3-min intervals over a period of 3 h) gave solid product **5**. Fusion of the components led to formation of very viscous red tarry oligomers with an average molecular weight of 1275 to 1310, which corresponded to two acridine units per molecule. Under ultrasonic irradiation in DMF, the products were solid amorphous substances. Molecular weights determined by MALDI TOF mass spectrometry displayed values of 1193 (**4**) and 1332 (**5**), indicating preferential formation of dimeric products.



I: $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$ (2, 1.5 equiv), DMF, TsOH, 120°C; *II*: $H(N(CH_2)_2)_3NH_2$ (3, 1.5 equiv), DMF, ultrasonic irradiation (40 kHz), 100°C

Pincer ligands based on substituted diphenylmethanes $CH_2[C_6H_3$-4-tBu-2-R$]_2$ (R = −PPh_2, −$P(O)Ph_2$, −$P(S)Ph_2$): synthesis, structure and reaction with alkali metal alkyls. Activation of C−P bond in potassium complex $K[CH(C_6H_3$-4-tBu-2-$PPh_2)_2]$

Fayoumi A.[1], Lyubov D.M.[2], Trifonov A.A.[2]
[1]*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia*
[2]*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of RAS, Nizhny Novgorod,Russia*
E-mail: trif@iomc.ras.ru

Organophosphides-organic phosphorus compounds with a phosphorus-metal bond are a very reactive class of substances widely useful in forming phosphoruscarbon bonds. In our work oxidation of the phosphorus atoms in bis(4-(tert-butyl)-2-(diphenylphosphino)phenyl)methane $CH_2[C_6H_3$-4-tBu-2-$PPh_2]_2$ (1) with H_2O_2 or S_8 in toluene gives new diphenylmethanes containing diphenylphosphine oxide $CH_2[C_6H_3$-4-tBu-2-$P(O)Ph_2]_2$ (2) and diphenylphosphine sulfide CH_2[C6H3-4-tBu-2-$P(S)Ph_2]_2$ (3) substituents in ortho-positions of the phenyl rings.

It has been found that compounds 1–3 cannot be deprotonated by alkyllithium reagents (n-BuLi, $LiCH_2SiMe_3$), but the methylene group in 1 can be easily metallated by the Lochman-Shlosser super-base n-BuLi/t-BuOK to form the corresponding diphenylmethanido potassium complex $K[CH(C_6H_3$-4-tBu-2-$PPh_2)_2]$ (4). Complex 4 was found to be unstable and in Et_2O or THF solutions converted into the phosphine-phosphide derivative $\{[PhCH(C_6H_3$-4-tBu-2-$PPh_2)(C_6H_3$-4-tBu-2-PPh$)]K(OEt_2)\}_2$ (5) due to migration of one phenyl substituent from the phosphorus atom to the central benzhydryl carbon.

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant 17-73-20262).

Peroxide determination in poly-L-lactide

Fedorenko A.A.
Belarusian State University, Minsk, Belarus
E-mail: sashfedorenko@gmail.com

Poly-L-lactide (PLLA) is biodegradable aliphatic polyester produced from renewable bio-derived monomers. PLLA has been widely used in biomedical applications and as packaging materials [1].

For a particular industry or technology it is necessary to produce a polymer powder before getting the final material. Most of the available polylactides are in a grained form and special approaches need to obtain a polymer powder, the most suitable among them being cryogenic grinding.

However, it is well known that mechanical fracturing of polymers results in bond ruptures leading to free radical formation. In semicrystalline polymers subjected to cutting and grinding free radicals of different types had been detected experimentally by ESR [2]. Upon powder storage in an air peroxy radicals are formed, their further reaction with the polymer backbone result in appearance of peroxide compounds. As far as we know, there are no literature date on peroxide content in PLLA powder.

The aim of the present study was to determine whether the cryogenic grinding procedure had any impact on a peroxide formation in the polymer powder. To achieve this, we need to elaborate an appropriate technique of peroxide determination in a solid powder. PLLA 4043D pellets (Nature Works LLC, USA) were grinded in liquid nitrogen and a fraction of 800–1500 μ was used. Peroxide was determined by a variant of standard iodometric method, developed by us to be applied to the PLLA case. Peroxide concentration was followed by I_3^- anion formation with UV-VIS spectrometer Shimadzu UV-2401 PC at 360 nm. For spectrophotometric measurements 3:2 (vol.) mixture of chloroform/isopropanol was chosen as the solvent. For calibration purpose freshly recrystallized dibenzoyl peroxide was used, ions Fe^{2+} ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) being served as a catalyst of the peroxide decomposition at 70 °C (system were heated for 10 minutes). Molar extinction coefficient of I_3^- anion in the presence of PLLA pellets solution was found to be $(8.54 \pm 0.25) \cdot 10^3$ l/mol•cm. Prior to spectrophotometry, precautions were undertaken to avoid I_3^- anion formation under light and air oxygen. KI solution used in the experiment was freshly prepared and all flasks containing KI were wrapped by the black film.

Solution of PLLA powder was analyzed in the same way. Based on molar extinction coefficient of I_3^- the content of peroxides in PLLA powder was determined to be 4%.

References

[1] Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. Eds. Auras R. [et al.]. N.Y. : Wiley. 2010. 582 p.

[2] Ranby B., Rabek J.F. ESR spectroscopy in polymer research. Berlin : Springer-Verlag. 1977. 410 p.

Active packaging films based on poly-L-lactide

Fedorenko A.A.[1], Dobysh V.A.[2], Butovskaya G.V.[1],
[1] *Belarusian State University, Minsk, Belarus*
[2] *Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
E-mail: sashfedorenko@gmail.com

A type of active food packaging that contains biocide covalently bonded to polymer matrix to avoid biocide leakaging into food has received a great interest. One of the most perspective polymers for creating such a packaging is poly-L-lactide (PLLA). It was approved by US FDA as packaging material for food. Polyhexamethylene guanidine hydrochloride (PHMG) is odourless, storage stable cationic biocide with low toxicity and high activity against various microorganisms.

The aim of the present study was to elucidate a possibility of polyhexamethylene guanidine hydrochloride (PHMG) immobilization on a polymer during reactive extrusion of partially oxidized PLLA in the temperature range of 170-180 °C.

In our research we used PLLA 4043D pellets (Nature Works LLC, USA) as a polymer matrix and PHMG with molecular weight 640 g/mol synthesized by us. PLLA was cryogenic grinded to powder with particles of 800–1500 μ and contained 4 % of peroxide. Polymer - peroxide reaction in extruder generates free radicals which could terminate by recombination to give branched or cross-linked structures. In the experiment with PLLA powder only, we observe “microgel” formation due to cross-linking. In the presence of biocide additive a percentage of “microgel” decreased practically linearly with the biocide concentration. It seems that a competition takes place between the macroradical recombination and the reaction of macroradicals with NH_2 terminal groups of the biocide. The torque value in the extruder was changed unevenly confirming an existence of the competition mentioned. In so doing, C-N bond could be formed, and the biocide is covalently bonded to PLLA main chain in α-position to C=O group.

The structure of the composite films obtained was studied by ATR FTIR. Unfortunately, in our case we could not observe a band of C-N group in IR spectra of the film due to low biocide concentration. Besides, the region 1620-1660 cm^{-1} in the spectra is occupied by the water present in the film. We analyzed stretching vibrations of C=O group, sensitive to PLLA conformations, using curve fitting procedure. In so doing, we could observe conformation composition change in samples containing PHMG as compared to films prepared by PLLA extrusion without the biocide. Conformational change could testify covalent addition of the biocide. At the same time, composite films prepared from chloroform solution at room temperature (in the absence of radical reactions) shows no conformation composition change. Further study is underway on PLLA-PHMG composite film structure by ^{1}H and ^{13}C NMR.

The composite films prepared by reactive extrusion showed antimicrobial activity against bacteria *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.

The formation of non-stoichiometric interpolyelectrolyte complex based on carboxymethylcellulose

Mustakimov R.A., Bakirova E.R.
Bashkir State University, Ufa, Russia
E-mail: robmust@mail.ru

Thermodynamically stable systems possessing sufficient viscosity and biological (biointernity, non-toxicity, etc.) characteristics are necessary for the formation of the polymer base of biomedical materials. Non-stoichiometric interpolyelectrolyte complexes (IPEC) can be used as such systems.

As is known, depending on the charge ratio and the degree of polymerization of the initial polyelectrolytes in IPEC, it's possible to produce soluble non-stoichiometric complexes or insoluble stoichiometric complexes.

The aim of the work is to determine the optimal molar ratio of polyelectrolytes for stable non-stoichiometric IPEC formation. For the formation of IPEC, chitosan (CHT) and carboxymethylcellulose (CMC) were used; a mixture of carboxymethylcellulose and polyvinylpyrrolidone (PVP) was considered for comparison. The composition of the reaction mixtures was expressed by the molar ratio:

$$z = \frac{[CMC]V_{CMC}}{[X]V_X}, \text{ where X = CHT, PVP}$$

To estimate the optimal molar ratio, turbidimetric titration was used. Figure 1 shows the turbidimetric titration curve, for the CMC-CHT (1) system 4 areas are allocated. It can be seen that the formation of non-stoichiometric IPEC for the CMC-CHT system is observed at z <1.5. With an increase in the molar ratio, the formation of a suspension is observed due to the aggregation of particles, and precipitation occurs at z = 0.75. In the case of the CMC-PVP (2) system, complex formation doesn't occur, since there is no apparent charge on the surface of the PVP macromolecules.

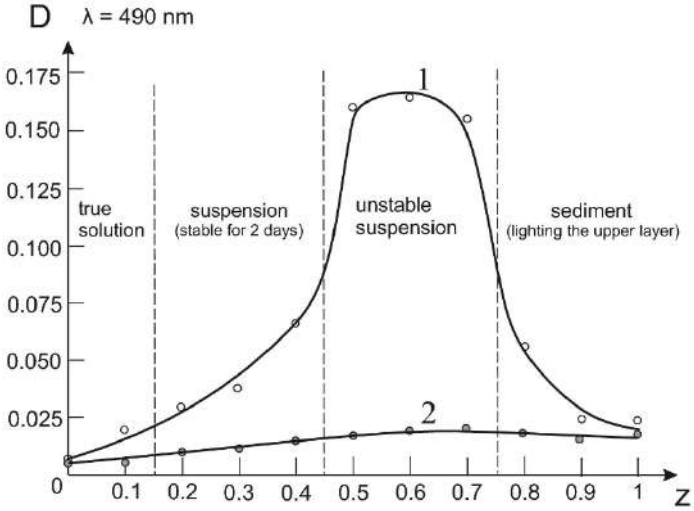
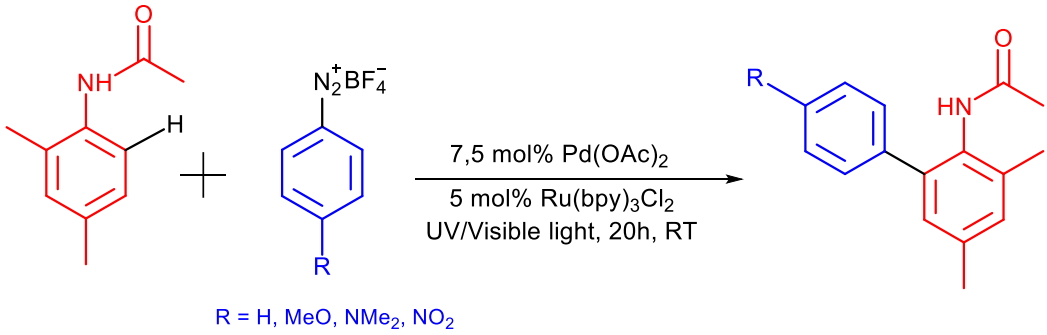


Fig. 1. The dependence of optical density on the molar ratio.
[CMC] = [CHT] = [PVP] = 0.02%.

Visible-light-promoted C–H arylation by mergering palladium catalysis with photoredox catalysis

Nguyen T.K., Kinzhalov M.A.
Institute of Chemistry, Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia
E-mail: st049098@student.spbu.ru

The biaryl motif is an important structural component of numerous natural products, pharmaceutical agents, and organic materials. As a result, the design of mild, general, and efficient methods for aryl-aryl bond construction continues to be an area of tremendous research effort. One of the method of synthesis of biaryl compound is photocatalyzed C–H arylation of amide and arylpyridine substrates with diazonium salts [1]. In this work we reported a new catalytic system for C–H arylation by dual visible-light photoredox and palladium(II) catalysis.



Reaction mixtures were purified by column chromatography. Products were characterized by ^{1}H-NMR spectroscopy and GC-MS.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (18-33-20073) and Grant Program of the President of Russian Federation (МК-4457.2018.3). The authors are grateful to the Center for Magnetic Resonance, Center for Chemical Analysis and Materials Research and Chemistry Educational Centre (all belong to Saint Petersburg State University).

References

[1] Kalyani, D.; McMurtrey, K. B.; Neufeldt, S. R.; Sanford, M. S. // J. Am.Chem. Soc. 2011. Vol. 133. Issue 46. P. 18566-18569.

Acidity of silica-aluminas based catalysts on the data of EPR spectra of adsorbed nitroxide radicals

Qasimova L.Kh.[1], Osmanova S.N.[2], Hamzayeva G.N.[1], Suleymanova S.A.[1], Tagiyeva Sh.F.[1]

[1]*Institute of Petrochemical Processes named after acad. Y. Mammadaliyev, ANAS Baku, Azerbaijan,*

[2]*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M.Naghiyev, ANAS, Baku, Azerbaijan*

E-mail: o.sevinc1985@rambler.ru

In this work the results of the application of EPR spectroscopy of adsorbed nitroxide radicals (NR) to determine the concentration of the surface Brønsted and Lewis acid centers of Siral type silica-aluminas with the ratio Al_2O_3 / SiO_2 = 99:1; 90:10; 60:40 and their iron-, cobalt -containing modifications are presented. The content of iron and cobalt in the samples were determined by atomic absorption spectroscopy and ranged from 0.11 to 4.68 wt.%. Note that silica-aluminas are used as catalyst carriers for many reactions [1].

The structure of the used NR and the values of the magnetic resonance parameters of their benzene solutions are given below.

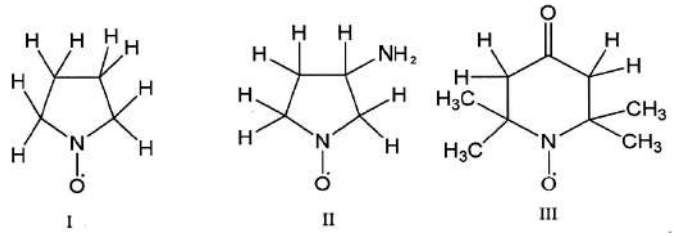


Figure 1. The structure of the used NR.

Table 1. The values of EPR parameters of nitroxide radicals (I-III) in benzene solutions*

NR					±0,02mT			
	g_1	g_2	g_3	g_{izo}	A_1	A_2	A_3	A_{izo}
I	2,00223	2,00638	2,00995	2,00619	0,60	0,60	3,45	1,55
II	2,00216	2,00634	2,00964	2,00598	0,58	0,58	3,44	1,53
III	2,00213	2,00633	2,00991	2,00612	0,57	0,57	3,39	1,51

*These values were determined by comparing the experimental and calculated EPR spectra

The results show that the EPR spectra of adsorbed NR can be successfully used to differentiate silica-aluminas and catalysts based on them on acidity by determining the concentration and strength of electron-acceptor centers.

This work was supported by the Science Development under the President of the Republic of Azerbaijan (Grant N EIF /GAM -4-BGN-GIN-2017-3(29)-19/04/4).

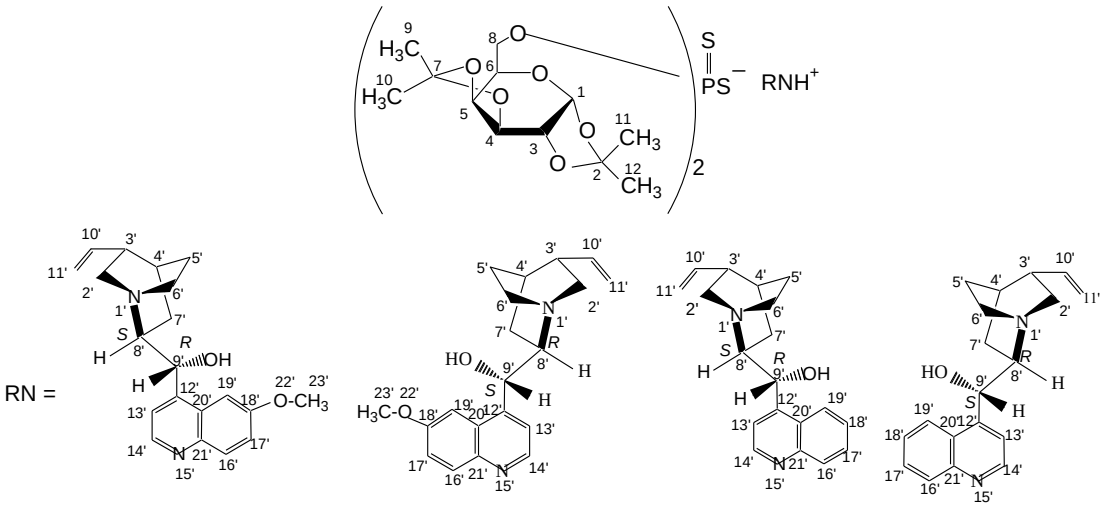
References

[1] Hensen E.J.M., Poduval D.G., Degirmenci V., Michel-Ligthart D.A J., Chen W., Maugé F., Marcello S. Rigutto M.S., Rob van Veen J.A. // J. Phys. Chem. C, 2012. V.116 (40). P. 21416–21429.

1,2:3,4-Di-O-isopropylidene-α-D-galactopyranose and cinchona alkaloids in the synthesis of chiral salts of phosphorus dithioacids

Salikhov R.Z.[1], Shumatbaev G.G.[1], Batyeva E.S.[2], Nizamov I.D.[1] Nizamov I.S.[1]
[1] *Kazan Federal University, Kazan, Russia*
[2] *A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*
E-mail: BigDaddyHusk@gmail.com

There is a considerable interest in cinchona alkaloids due to their use as catalysts for asymmetric synthesis. The stereochemical features of cinchona alkaloids and their derivatives are determined by configuration at the C^8/C^9 stereogenic centres. To obtain optically active dithiophosphoric acids we decided to use diacetonide derivatives of native monosaccharides as asymmetric scaffold. In this report, the chiral cinchonyl salts of dithiophosphoric and dithiophosphonic acids on the basis of 1,2:3,4-di-O-isopropylidene-α-D-galactopyranose are presented. α-D-galactopyranose diacetonide was reacted with tetraphosphorus decasulfide in 8:1 molar ratio in the benzene suspension at 20-40°C for 1-2 h to form O,O-di((2,2,7,7-tetramethyltetrahydro-3a*H*-bis[1,3]dioxolo[4,5-*b*:4',5'-*d*]pyrane-6-methyl) dithiophosphoric acid. The reactions of dithiophosphoric acid obtained with quinine, quinidine, cinchonidine, cinchonine, and hydroquinidine in benzene for 2 h at 50°C have been found to bring about the formation of salts of dithiophosphoric acids as white solids.



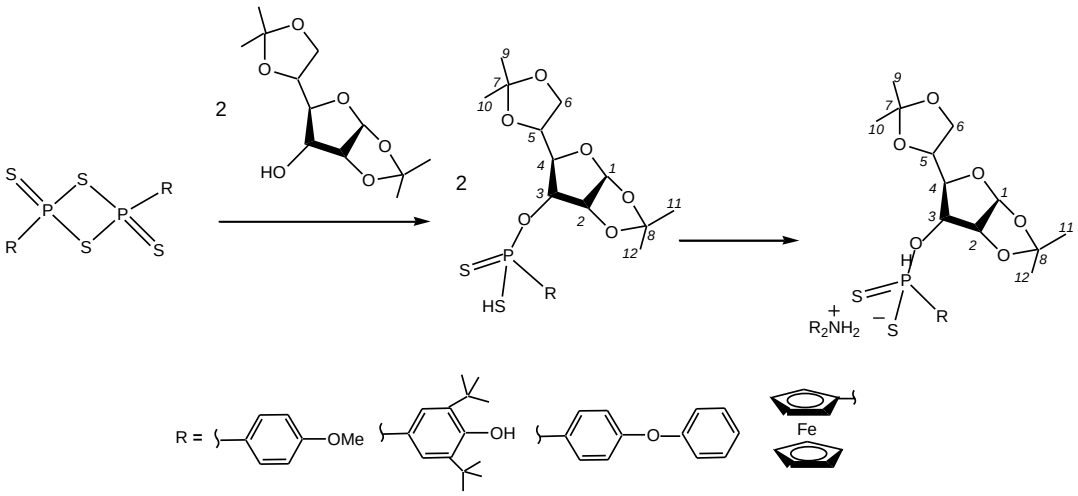
Lawesson's reagent in the reaction with α-D-galactopyranose diacetonide gives dithiophosphonic acid transformed into chiral salt with quinine. Antimicrobial activity of products obtained was tested.

The study was funded by the Russian Foundation for Basic Research (grants no. 18-415-160012-p_Volga Region_a and 18-33-00983 mol_a) and Government of the Republic of Tatarstan in the framework of the research project no. 18-415-160012.

Monosaccharide acetonides in the synthesis of chiral salts of dithiophosphonic acids

Shumatbaev G.G.[1], Salikhov R.Z.[1], Nizamov I.S.[1], Batyeva E.S.[2], Nizamov I.D.[1]
[1] *Kazan Federal University, Kazan, Russia*
[2] *A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*
E-mail: g-shumatbaev@mail.ru

In order to create new biologically active structures, reactions of phosphorus sulfides with monosaccharides were carried out. In this work, the method of ketonid protection of some hydroxyl groups was applied. Hydroxyl groups at the carbon atom C^3 in molecules of α–D–gucofuranose and α–D–allofuranose diacetonides remain free. Reactions of these acetonides with 2,4-diorganyl 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides proceed with the participation of free hydroxyl groups to form optically active dithiophosphonic acids.



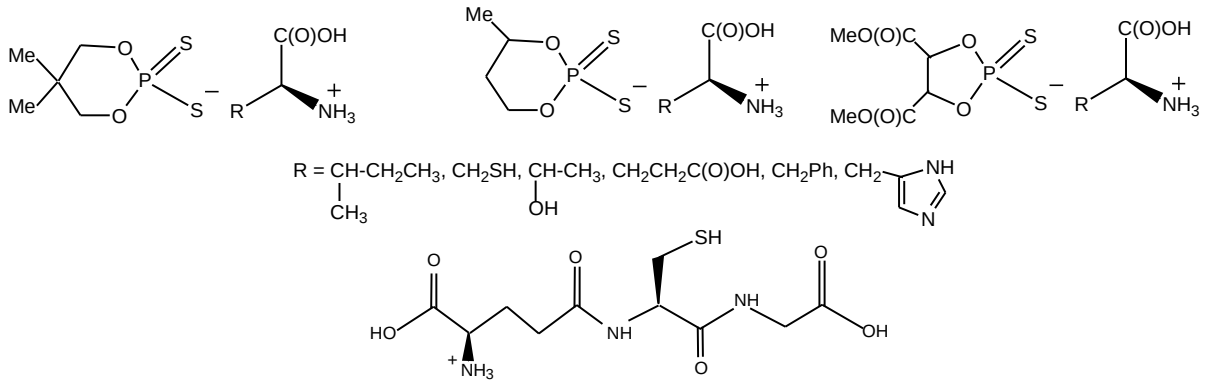
Optically active dithiophosphonic acids were also obtained by the reactions of 1,2:3,4-di-O-isopropylidene-α-D-galactopyranose with Lawesson's reagent. The reactions of dithiophosphonic acids with 8*S*,9*R*-quinine, 8*R*,9*S*-quinidine, 8*S*,9*R*-cinchonidine, 8*R*,9*S*-cinchonine, and 8*R*,9*S*-hydroquinidine result in chiral salts of dithiophosphonic acids. Optically active salts of dithiophosphonic acids were also prepared on the basis of *n*-hexadecylamine, cythosine, uracyl, thymine, adenine, and guanine. *In vitro* antimicrobial activities of 1% concentrations in DMSO of salts prepared were studied using gel diffusion test on Mueller-Hinton agar. These salts possess antibacterial activity against *Staphylococcus aureus ATCC 6538-P*, *Bacillus cereus*, and *Candida albicans*.

This work was funded by the Russian Foundation for Basic Research (grants no. 18-415-160012-p_Volga Region_a and 18-33-00983 mol_a) and Government of the Republic of Tatarstan in the framework of the research project no. 18-415-160012.

Chiral salts of cyclic dithiophosphoric acids on the basis of amino acids and glutathione

Timushev I.D.[1], Yakimov V.Yu.[1], Nizamov I.D.[1], Batyeva E.S.[2], Nizamov I.S.[1]
[1] *Kazan Federal University, Kazan, Russia*
[2] *A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia*
E-mail: ildys_@mail.ru

The substantial interest in enantiopure chiral proteinogenic (*S*)-(–)-amino acids is due to potential biological activity of their derivatives. We have recently shown that the reactions of amino acids with phosphorus sulfides seem to lead to the formation of the mixtures of organophosphorus products. So we have used the reactions of dithiophosphorus acids with amino acids to give chiral salts. The phosphorus dithioacids and their derivatives with chiral centers seem to be prospective to prepare novel antimicrobial compounds. Cyclic dithiophosphoric acids and their salts received less attention. So 5- and 6-membered cyclic dithiophosphoric acids derived from 2,3-dimethyl-1,3-propanediol and 1,3-butandiol reacts with *L*-isoleucine, *L*-cysteine, (2*S*,3*R*)-(–)-threonine, *L*-glutamic acid, *L*-phenylalanine, and *L*-histidine under mild conditions in ethanol to form optically active ammonium cyclic dithiophosphates. The salts of similar structure were also prepared by the reactions of cyclic dithiophosphoric acids with glutathione as tripeptide (*L*-γ-glutamyl-*L*-cysteinyl-glycine).



Chiral cyclic dithiophosphoric acid was obtained by the reaction of tetraphosphorus decasulfide with (+)-dimethyl *L*-tartrate. Reactions of dioxaphospholane dithiophosphoric acid on the basis of (+)-dimethyl *L*-tartrate at room temperature in ethanol have been found to give diastereomeric mixtures of ammonium salts. The $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR spectra of salts obtained in ethanol reveal signals at the low field (δ = 106-112 ppm).

This work was funded by the Russian Foundation for Basic Research (grants no. 18-415-160012-p_Volga Region_a and 18-33-00983 mol_a) and Government of the Republic of Tatarstan in the framework of the research project no. 18-415-160012.

Растворимость противоревматических лекарственных веществ в растворах полоксамеров различного строения

Агафонов М.А.[1], Делягина Е.С.[1,2], Терехова И.В.[2]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия*
E-mail: agafonov_m.a@mail.ru

Одной из немаловажных причин слабой эффективности многих лекарственных препаратов является то, что, попадая в организм человека, молекулы действующего вещества не достигают конечного пункта назначения (клетки-мишени). Одной из причин этого может быть недостаточная растворимость фармакологически активного ингредиента в биологических средах живого организма. Из этого следует необходимость проведения исследований, направленных на повышение растворимости лекарств. Существует достаточно много методов улучшения растворимости, одним из которых является получение водорастворимых комплексов, представляющих собой межмолекулярные ассоциаты молекул лекарственного соединения и лиганда, которые связаны ковалентными связями или относительно слабыми нековалентными силами.

В качестве лигандов можно использовать различные гидрофильные полимеры. Особый интерес в последнее время вызывают полимерные поверхностно-активные вещества – полоксамеры, поскольку они обладают мицеллообразующими свойствами.

В настоящей работе, в качестве плохо растворимых лекарственных веществ рассматривались метотрексат и лефлуномид, использующиеся в лечении ревматоидного артрита и других аутоиммунных заболеваний. Определение растворимости данных препаратов проводилось в присутствии различных полоксамеров (F127, F68, F88 и L64) в буферных растворах pH=1.6 и pH=6.8.

На основе полученных экспериментальных данных были построены и проанализированы диаграммы растворимости лекарственных соединений при переменной концентрации полоксамеров в растворе. Выявлено, что наиболее сильный солюбилизирующий эффект проявляет полимер F127. Обнаружено, что строение и ионизационное состояние лекарственных соединений оказывают значительное влияние на взаимодействия с мицеллами полоксамеров. Включение заряженных молекул метотрексата в мицеллы является менее предпочтительным по сравнению с лефлуномидом, который существует как нейтральная молекула в рассматриваемом диапазоне pH.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-43-370025).

Исследование стабилизирующей способности хитозана по отношению к наночастицам золота

Акимова Е.С., Апрятина К.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: apryatina_kv@mail.ru

Уникальные свойства хитозана, такие как биосовместимость, физиологическая активность при отсутствии токсичности, биодеструкция определяют его применение, прежде всего, в медицине. Молекула хитозана содержит большое количество аминогрупп, что позволяет ему связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд. Кроме того, свободные аминогруппы и координационно связанные металлы определяют хелатообразующие и комплексообразующие свойства хитозана.

Цель работы: исследование стабилизирующей способности хитозана по отношению к наночастицам золота и свойств полученных комплексов.

Была изучена кинетика формирования наночастиц золота при УФ-индуцированном восстановлении допанта $HAuCl_4$ в растворе стабилизатора хитозана. Наблюдали возникновение и нарастание полосы плазмонного поглощения, характерной для наночастиц золота, в области длин волн 520-550 нм (рис. 1). Исследовали агрегативную устойчивость дисперсий наночастиц электрофоретическим методом. Показано, что дисперсии НЧ золота в хитозане являются агрегативно устойчивыми. Применяя метод тонкослойной хроматографии, определили соотношение НЧ и стабилизатора, обеспечивающее полную адсорбцию хитозана. При помощи ИК-спектроскопии определили функциональные группы хитозана, участвующие в стабилизации наночастиц золота - гидроксильные и аминные. Размерные характеристики макромолекул хитозана и наночастиц исследовали методом динамического рассеяния света (DLS) на анализаторе размеров частиц и дзета-потенциала NanoBrookOmni.

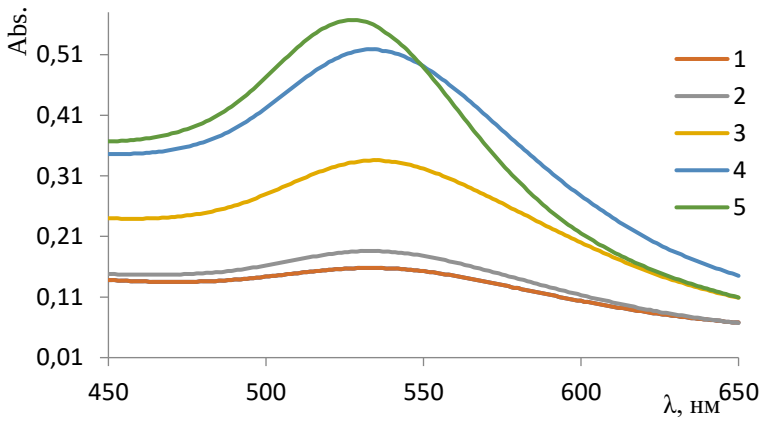


Рис. 1. Возникновение и нарастание во времени полосы плазмонного поглощения НЧ золота при формировании их в уксуснокислом растворе хитозана при УФ-облучении: кривая 1 – 0, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 140 мин.

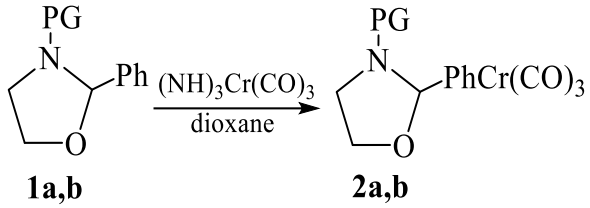
Реакция N-замещенных 1,3-оксазолидинов с триамминхромтрикарбонилом

Аксенова Н.А., Сазонова Е.В., Гришина Н.Ю., Артемов А.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ohmyglobnat@gmail.com

Синтез комплексов переходных металлов, содержащих в своей координационной сфере N,O-гетероциклические лиганды, такие как 1,3-оксазациклоалканы, представляет интерес ввиду возможности их практического использования в качестве уникальных катализаторов, органических полупроводников, линкерных соединений, а также материалов для нелинейной оптики.

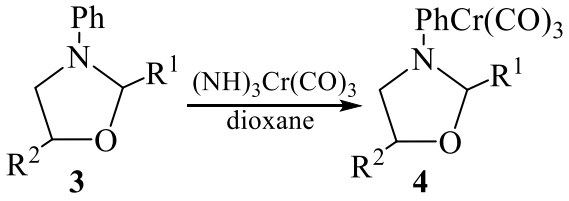
Наиболее перспективным методом синтеза такого рода π-комплексов является прямая реакция между ароматическими соединениями оксазолидинов и $Cr(CO)_6$ или его производными, например, $(NH_3)_3Cr(CO)_3$. Однако, большинство оксазолидинов в реакции с карбонилами реагируют с раскрытием цикла и образованием смеси координационных соединений n-донорного типа. Можно было предположить, что данную реакцию все же можно осуществить при введении в молекулу гетероцикла защитные группы, такие как $CH_3C(O)$-, t-$C_4H_9OC(O)$-; хорошей защитной группой является также фенильная группа. Показано, что в этих случаях реакция комплексообразования с $(NH_3)_3Cr(CO)_3$ проходит с высокими выходами, давая π-ареновые производные (схема 1 и 2).

Схема 1



a: PG=Boc; **b:** $CH_3C(O)$

Схема 2



a: R^1= Me, R^2=H; **b:** R^1= Me, R^2=Me;
c: R^1= H, R^2=H; **d:** R^1= H, R^2=Me;
e: R^1=Ph, Ph[$Cr(CO)_3$], R^2=H;
f: R^1=, R^2=H; **g:** R^1= Ph, R^2=Me;
h: R^1=Ph, Ph[$Cr(CO)_3$], R^2=Me

Полученные оксазолидины были выделены и охарактеризованы методами ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ^{1}H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и методом РСА.

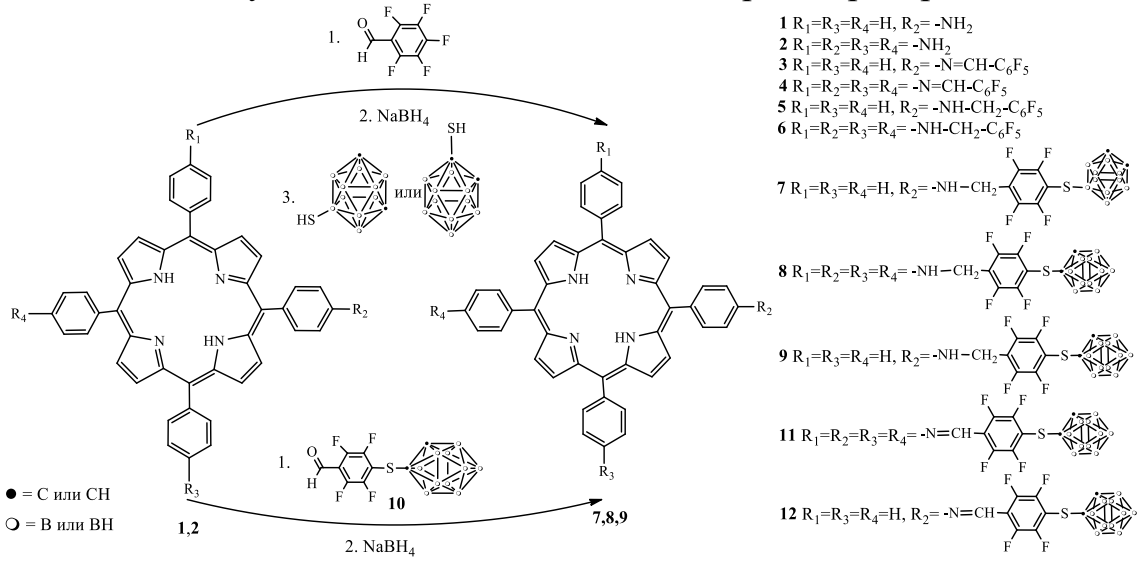
Синтез карборановых конъюгатов фторсодержащих *мезо*-арилпорфиринов

Алпатова В.М.[1,2], Ольшевская В.А.[1], Кононова Е.Г.[1], Брагина Н.А.[2], Коновалова Н.В.[2]
[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
[2]*МИРЭА – Российский технологический университет Институт Тонких Химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: vika.alpatova@gmail.com

Терапевтический потенциал порфиринов и хлоринов в качестве противоопухолевых препаратов для фотодинамической терапии (ФДТ) в значительной степени зависит от заместителей на периферии макроциклов. Известно, что введение атомов фтора в органические субстраты, как правило, приводит к улучшению их биологической активности или дает новые виды активности, благодаря оптимальным липофильным свойствам и улучшенному взаимодействию с мембранами.

Конденсацией аминогрупп 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (**1**) и 5,10,15,20-тетракис(*n*-аминофенил)порфирина (**2**) с пентафторбензальдегидом и последующим восстановлением $NaBH_4$ альдиминов **3**,**4**. были получены фторсодержащие *мезо*-ариламинопорфирины **5**, **6**. Карборанилпорфирины **7**,**8** были синтезированы при нуклеофильном замещении атомов фтора в *n*-положении фенильных групп аминов **5**, **6** меркаптокарборанами.

Также был разработан альтернативный метод получения фторсодержащих карборанилпорфиринов **8**, **9**, заключающийся в конденсации аминогрупп порфиринов **1** и **2** с *n*-(карборанилтио)-2,3,5,6-тетрафторбензальдегидом (1**0**) и восстановлении полученных альдиминов **11**,**12** натрий боргидридом.



Полученные соединения охарактеризованы физико-химическими методами анализа: электронной, ИК-, ^{1}H-, ^{19}F- и ^{11}B-ЯМР спектроскопией и масс-спектрометрией.

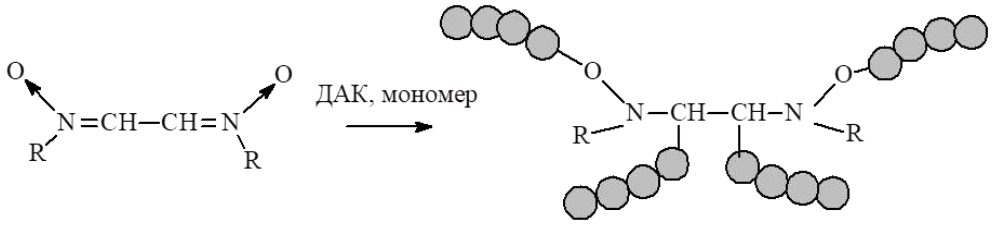
Динитроны различного строения в синтезе полистирола и полиметилметакрилата

Алыева А.Б., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: alisa.ssr@yandex.ru

С появлением контролируемой радикальной полимеризации (КРП) область химии полимеров значительно расширилась, что привело к синтезу новых макромолекулярных архитектур и материалов с привлекательными свойствами. Одним из направлений КРП является полимеризация, протекающая с участием стабильных нитроксильных радикалов, которая проводится в условиях обратимого ингибирования в присутствии нитронов.

Для регулирования радикальной полимеризации стирола (СТ) и метилметакрилата (ММА) нами был выбраны регуляторы кинетических и молекулярно-массовых характеристик динитроны, а именно N,N-диметилглиоксаль динитрон (**МДН**), N,N-дитрет.-бутилглиоксаль динитрон (**БДН**), N,N-дифенилглиоксаль динитрон (**ФДН**). В качестве инициатора был использован динитрил азоизомасляной кислоты (**ДАК**). Процесс полимеризации проводили в широком температурном интервале 70–110°С.

Показано, что полимеризация СТ в присутствии динитронов с концентрацией 3 мол.% протекает с равномерной скоростью и с линейным ростом молекулярной массы. Полидисперсность для БДН изменяется в пределах 1.22–1.42.



При проведении гомополимеризации ММА в присутствии динитронов было показано, что использование динитронов оказалось мало перспективным. В данном случае синтезированные полимеры характеризуются высокими значениями полидисперсности. Однако введение сомономеров СТ, ВА и АК в соотношении 91 мол.% ММА к сомономеру позволяет улучшить молекулярно-массовые характеристики. Выявлено, что полимеризация с участием МДН протекает в растворителе лучше, чем в массе, в данном случае сополимеры характеризуются полидисперсностью 1.81 при температуре 70°С. Наилучшие результаты были получены в присутствии БДН.

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

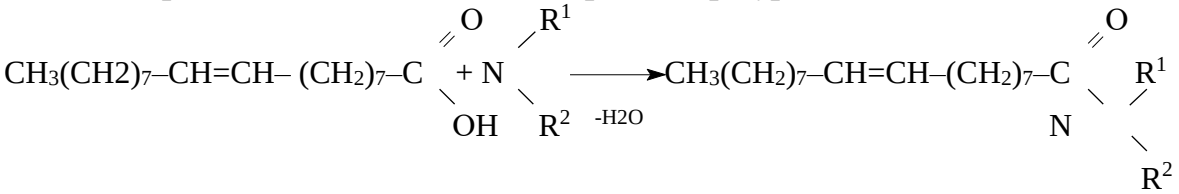
Ингибиторы кислотной коррозии на основе амидов олеиновой кислоты

Гайсина В.Н., Попова А.В., Фомина В.В., Аминова Э.К.
Филиал ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Салавате, Салават, Россия
E-mail: k-elmira-k@yandex.ru

Процесс добычи нефти требует высокотехнологичного оборудования из металлов. Возникает необходимость защиты металла от коррозии, так как поломка оборудования может привести не только к аварии на объекте, но и к экологическим проблемам. Самый результативный, простой, а также экономически выгодный метод - использование ингибиторов кислотной коррозии. Следует уделить внимание азотосодержащим соединениям на основе высших кислот, наподобие олеиновой [1].

Кислотная коррозия стали ухудшает эксплуатационные качества топлив и масел, снижает антиокислительную стабильность топлива, усиливает склонность к смолообразованию крекинг бензинов, снижает качество электрических контактов клемм автомобильных аккумуляторов [2].

Реакцией этерификации получили амиды олеиновой кислоты в присутствии H_2SO_4 до выделения расчетного количества воды при температуре 120-150°С.



где $R^1 = CH_2CH_2OH$, $R^2 = H_2$ (1,2,3); $R^1 = (CH_2CH_2OH)_2$, $R^2 = H$ (4,5,6)

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C полученных соединений соответствуют литературным данным.

Таблица 1. Защитное действие ингибитора и ингибиторный эффект.

№ п/п	Соединения	Защитное действие ингибитора (Z, %)	Ингибиторный эффект (Y)
1	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CONHCH_2CH_2OH$	46,5	97,6
2	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CON(CH_2CH_2OH)_2$	62,3	98,2

Таблица 2. Значения кислотного числа.

Исходные вещества	Продукты реакции	Кислотное число, мг KOH/г продукта
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ $HO-CH_2CH_2-NH_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CONHCH_2CH_2OH$	12.42
$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ $NH-(CH_2CH_2OH)_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CON(CH_2CH_2OH)_2$	5.63

Таким образом, установлено, что азотосодержащие соединения, полученные на основе олеиновой кислоты, обладают высокими защитными свойствами.

Синтез металлоорганических соединений висмута и исследование их фоторазложения методом ЭПР

Аристархова Д.В.[1], Гущин А.В.[2]
[1]*Научное объединение «Школа юного исследователя» Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

Актуальность данной работы состоит в том, что синтезированные соединения Ph_3BiX_2, где X – хлор-, бром-, можно будет использовать в качестве радикальных инициаторов полимеризации взамен традиционных пероксидов в случаях, когда не допускается выделение газа при полимеризации.

Высказано предположение, что при фотораспаде металлоорганического соединения висмута образуются фенильные радикалы, которые фиксируются ловушкой С-фенил-N-трет-бутилнитрон с образованием стабильных нитроксильных радикалов.

Целью работы было проведение синтеза Ph_3BiX_2, где X – хлор, бром и исследование реакций фотораспада полученных Ph_3BiX_2 методом спектроскопии ЭПР.

В ходе проделанной работы проведена подготовка исходных реагентов для синтеза, синтез металлоорганических соединений и ФБН, изучение реакции фотораспада указанных соединений висмута методом ЭПР.

В результате работы установлено, что график ЭПР-спектра Ph_3BiCl_2 в присутствии С-фенил-N-трет-бутилнитрона как спиновой ловушки сразу после перемешивания содержал пики, которые были всего лишь в 2.5 раза больше помех, что означает, что распад висмуторганического соединения ещё не начался. Ампула имела приспособление защиты от света реагентов из черного материала. После облучения УФ зафиксировали 300-кратное возрастание интенсивности сигнала. График ЭПР-спектра Ph_3BiCl_2 после облучения УФ обработали с помощью программы «Биоспин» и получили константы, равные a_N = 14.4 Э, a_H = 2.2 Э, g = 2.0059, которые сравнили с литературными данными и подтвердили, что это спектр вещества Ph_2CH-N(O•)Bu-t.

Сняли ЭПР-спектр Ph_3BiBr_2 сразу после смешения исходных реагентов. Начальные сигналы в спектре были больше шумов, что свидетельствует о том, что реакция происходит, но с малой интенсивностью. После облучения УФ светом пики стали по интенсивности больше, чем на ЭПР-спектре Ph_3BiCl_2. Очевидно, что дибромид более активен в реакции разложения. С помощью программы «Биоспин» получили константы, равные a_N = 14.4 Э, a_H = 2.2 Э, g = 2.0059, которые сравнили с литературными данными, подтвердили, что полученное вещество это Ph_2CH-N(O•)Bu-t.

Таким образом, в результате работы была подтверждена гипотеза, что при фотораспаде МОС висмута образуются фенильные радикалы, которые фиксируются ловушкой ФБН с образованием стабильных нитроксильных радикалов. Важно, что в наших опытах при использовании черных ампул до начала облучения фотораспад не идет.

Новые комплексы непереходных металлов с пространственно затрудненным аценафтен-1,2-дииминовым лигандом.

Базанов А.А.[1], Москалев М.В.[2], Разборов Д.А.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: B.Andrey2010@yandex.ru

Ранее было установлено, что dpp-bian (1,2-бис[(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)имино]аценафтен) способен обратимо принимать до 4-х электронов. Комплексы содержащие моно-, ди-, три-, тетраанион dpp-bian, были получены путем восстановления диимина металлическим натрием.[1] Нами была показана возможность восстановления 8Ph-bian (1,2-бис[(2,6-дибензогидрил-4-метилфенил)имино]аценафтена) щелочными металлами (схема 1) и алюмогидридом лития.

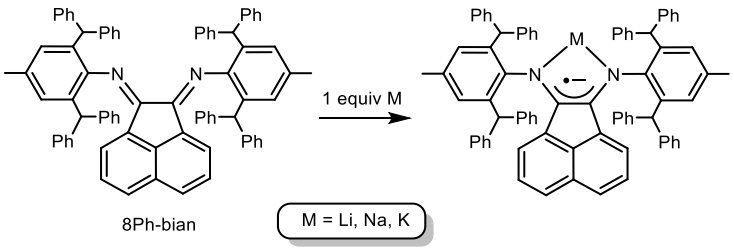


Схема 1

Было установлено, что восстановление данного лиганда происходит аналогично dpp-bian, однако в координационную сферу комплекса, ввиду его стерической загруженности, помещается только один атом металла. Взаимодействие с алюмогидридом лития протекает селективнее, чем аналогичная реакция с dpp-bian [2] и в результате образуется гидридный комплекс [8Ph-bianAlH_2]$^-$[Li(THF)$_4$]$^+$. Все комплексы были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методами РСА, ИК-, ЯМР-, либо ЭПР-спектроскопии. Ценность полученных координационных соединений состоит не только в демонстрации возможности восстановления пространственно затрудненного лиганда, но и в дальнейшем использовании данных комплексов в качестве исходных компонентов при получении координационных соединений металлов 2 и 13 групп.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20205 мол_а_вед.

Список литературы

[1] Fedushkin I. L., Skatova A. A., Chudakova V. A., Fukin G. K., // Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 3294-3298.
[2] Sokolov V. G, Koptseva T. S., Moskalev M. V, Piskunov A. V., Samsonov M. A., Fedushkin I. L., // Russ.Chem.Bull., 2017, 66, 1569-1579.

Оценка влияния биодеструктивных процессов на перерабатываемость композитов на основе вторичного полипропилена в присутствии СКЭПТ

Базунова А.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: annushka030898@gmail.com

В природной среде биодеструкции подвергаются практически все полимерные материалы, однако для большинства из них скорость разрушения чрезвычайно низка. Скорость биодеструкции полимерных материалов в значительной степени зависит от пространственной доступности макромолекул биологическим агентам, что определяется гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхности материалов, их надмолекулярной организацией и макроструктурой.

Общим результатов деструктивных процессов в полимерах и полимерных композитах является уменьшение молекулярной массы полимера, изменение строения, физических и механических свойства, что может привести к изменению их перерабатываемости при повторном применении.

В данной работе для оценки влияния деструктивных процессов на перерабатываемость приготовлены композиции на основе вторичного полипропилена марки «ПП 350 белый Мастербач 22» (ООО «ЗПИ «Альтернатива»», г. Октябрьский) в присутствии второго полимера - тройного этилен-пропилен-диенового каучука (СКЭПТ). Получение полимерных материалов осуществляли в расплаве на лабораторной станции (пластограф) "PlastographEC" (Brabender, Германия) с последующим прессованием на автоматическом гидравлическом прессе "AutoMH-NE" (Carver, США). В качестве показателей перерабатываемости вторичного полимерного сырья в присутствии второго полимера использованы данные определения ПТР исследуемых образцов и реологические исследования.

Присутствие второго полимера при формовании полимерного композита может изменить условия кристаллизации полипропилена, а, следовательно, может измениться плотность упаковки элементов структуры материала. Скорость биодеструкции полимерных материалов изменяется, т.к. этот параметр в значительной степени зависит также от пространственной доступности макромолекул биологическим агентам. Т.к. для исследуемых образцов скорость биодеструкции низкая (потеря массы при экспонировании в восстановленном грунте в течение 8 месяцев не более 0,8 %), следовательно, все образцы характеризуются высокой плотностью упаковки.

Показано, что общие закономерности влияния наполнителя на ПТР композитов после их контактирования с восстановленным грунтом аналогичны тем, которые были установлены для исходных образцов. Влияние деструктивных процессов на ПТР минимальное, следовательно, подходящим способом переработки композитов на основе вторичного полипропиленового сырья в присутствии СКЭПТ после недлительного контактирования с почвенными микроорганизмами (5-8 месяцев) является литьё под давлением.

Переработка гранулята полиамида-6 в функциональные полимерные материалы

Баранников М.В., Ильичев Д.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: newmichael2014@gmail.com

При подготовке гранулята полиамида-6 (ПА-6) к процессам переработки нормируют такие его свойства, как содержание низкомолекулярных соединений (НМС) и относительная вязкость. Существуют 2 альтернативных способа подготовки гранулята к процессам переработки: экстракция НМС и совмещенная сушка-демономеризация.

Нами были исследованы образцы низковязкого ПА-6 промышленного производства. Изменение его свойств в процессе подготовки к переработке с помощью процессов экстракции и совмещенной сушки-демономеризации представлены таблице 1.

Таблица 1

Гранулят	**[КЛ],%**	**[НМС],%**	**[ОЛ],%**	**$\eta_{отн}$**
Низковязкий	Исходный образец			
	6,63±0,22	9,37±0,03	2,74±0,03	2,24±0,02
	Образец после экстракции			
	0,00±0,00	0,32±0,10	0,32±0,10	2,29±0,02
	Образец после совмещенной сушки-демономеризации			
	0,46±0,05	0,96±0,11	0,50±0,11	2,81±0,01

Подготовленные образцы подвергли переработке в виде повторного плавления при T=270°C, τ=15 мин. Свойства образцов гранулята ПА-6 после проведения повторного плавления представлены в табл. 2.

Таблица 2

Гранулят	**[КЛ],%**	**[НМС],%**	**[ОЛ],%**	**$\eta_{отн}$**
Низковязкий	Образец после экстракции и повторного плавления			
	1,66±0,14	2,53±0,10	0,87±0,10	2,40±0,01
	Образец после совмещенной сушки-демономеризации и повторного плавления			
	1,33±0,01	2,08±0,11	0,75±0,11	2,94±0,01

Полученные свойства свидетельствуют о том, что совмещенная сушка-демономеризация является оптимальным процессом подготовки гранулята ПА-6 к процессам переработки, т.к. содержание НМС в подготовленном и готовом продукте является практически одинаковым вне зависимости от вида подготовки к переработке, а его относительная вязкость повышается до необходимых значений.

Сополимеризация N-[3-(диметиламино)пропил]-метакриламида и метакрилата этиленгликоля

Баринов А.А.[1,2], Симагин А.С.[1,2], Коротаев М.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: ncl8@mail.ru

Быстроразвивающимся направлением развития высокоэффективной жидкостной хроматографии в последние годы стало получение монолитных аналитических колонок, матрица сорбента которых формируется в ходе полимеризации мономеров непосредственно в колонке. Как и в других случаях эффективность колонки во многом зависит от однородности сорбента. Целью данной работы было исследование кинетики сополимеризации и определение относительной активности мономеров при радикальной сополимеризации N-[3-(диметиламино)пропил]-метакриламида (ДМАПМА) с метакрилатом этиленгликоля (МЭГ) в диметилформамиде – перспективных мономеров для получения монолитных ионообменных аналитических колонок.

Синтез сополимеров проводили при температуре 70°С в диметилформамиде в присутствии инициатора 2,2-азо-бис-изобутиронитрила.

На рис. 1 представлена диаграмма состава сополимера ДМАПМА и МЭГ при низких степенях конверсии. Относительные активности мономеров составили: $r_{ДМАПМА}$= 0,68 и $r_{МЭГ}$ = 5,71. Таким образом, сополимеры на основе МЭГ и ДМАПМА ввиду высокой разницы в их реакционных способностях должны обладать значительной степенью композиционной неоднородности при проведении синтеза до глубоких степеней превращения. В случае же не полной конверсии мономеров доля звеньев ДМАПМА в полученном сополимере будет несколько ниже исходной доли мономера. Полученные результаты позволяют проводить оценку мономерного состава и композиционную неоднородность состава, что важно для получения сорбентов с требуемой обменной емкостью (количеством аминных групп) и низкой неоднородностью состава.

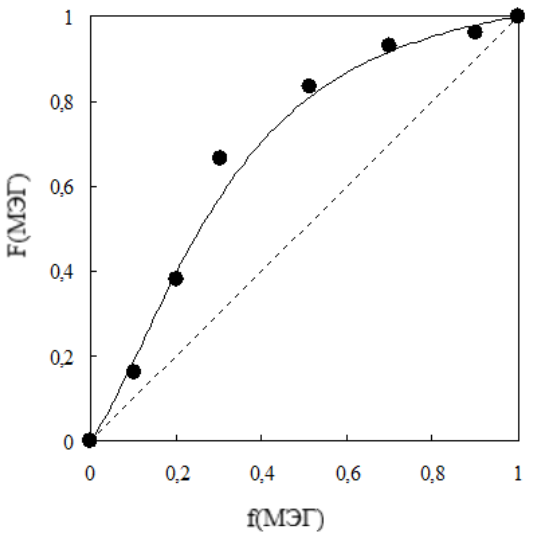


Рис. 1. Диаграмма состава сополимера ДМАПМА-МЭГ.

Мезопористые алюмосиликаты в синтезе 5-этил-2-метилпиридина

Бубеннов С.В.[1], Запорожец А.А.[2], Артемьева А.С.[3],
Григорьева Н.Г.[1,3], Кутепов Б.И.[1,2]
[1]*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
[2]*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*
[3]*Уфимский государственный нефтяной технический университет,Уфа, Россия*
E-mail: bubennov@list.ru, ngg-ink@mail.ru

5-этил-2-метилпиридин используется в качестве сырья для производства 5-винил-2-метилпиридина, на основе которого изготавливаются латексы для пропитки шинного корда, ионообменные смолы, кинофотоматериалы [1-2]. Кроме того, алкилпиридины – сырье для синтеза лекарственных препаратов, пестицидов, ингибиторов коррозии металлов, растворителей, ПАВ и др. [3,4].

В данной работе, с целью разработки гетерогенно-каталитического способа синтеза 5-этил-2-метилпиридина исследованы каталитические свойства двух образцов микропористого цеолита (H-Y) и мезопористого аморфного алюмосиликата (ASM).

Синтез 5-этил-2-метилпиридина осуществляли реакцией уксусного альдегида и аммиака в автоклаве при 150°С, мольном соотношении $CH_3CHO:NH_3$ = 1:3. Количество катализатора составляло 10% мас., время реакции 5 ч. Продукты реакции экстрагировали хлористым метиленом и анализировали с помощью ГЖХ.

Реакция уксусного альдегида с аммиаком на мезопористом алюмосиликате ASM-40 проходит с образованием преимущественно этилметилпиридина (II), селективность образования которого в указанных условиях составляет 88% при конверсии ацетальдегида 60%. В небольшом количестве образуется 2-метилпиридин (I). На микропористом цеолите H-Y, с которым мы сравнивали алюмосиликат ASM-40, конверсия уксусного альдегида выше и составляет 69%, а селективность образования (II) в 1.8 раза ниже. При этом образуется значительное количество «тяжелых» соединений, представляющих собой различные ди- и триалкилпиридины. Сравнение полученных нами результатов с литературными показывает, что выход метилэтилпиридина (II) на мезопористом алюмосиликате ASM-40 (53%) близок к значениям, получаемым в промышленности.

Список литературы

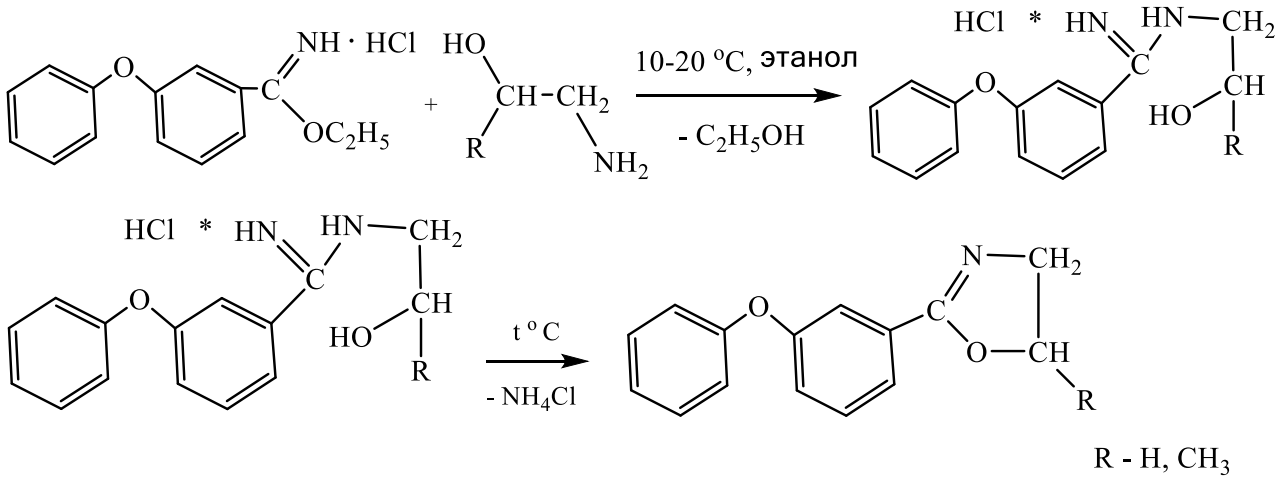
[1] Платэ Н.А., Сливинский Е.В. // Основы химии и технологии мономеров. М.: МАИК Наука/Интерпериодика, 2002. 696 С.
[2] Брацыхин Е.Л. // Технология пластических масс. 2-е изд. М.-Л.: Химия, 1974. 350 С.
[3] Мельников Н.Н. // Пестициды. М.: Химия, 1987, С. 712.
[4] Reddy K.S.K., Scrinivasa Kannan C. // Catal. Surv. Asia. 2012. V. 16. P. 28-35.

Получение Δ^2 – оксазолина

Букова И.В., Немцева Н.В., Лобасенко В.С., Попов Ю.В.
Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия
E-mail: inna.bukova@yandex.ru

Оксазолин и его производные способны воздействовать на систему кровообращения: повышая или понижая артериальное давление, в зависимости от заместителей. Феноксифенильный фрагмент благодаря своей уникальной структуре способен легко проникать и усваиваться в клетках организма. Целью работы является синтез гетероциклического соединения – оксазолина, содержащего дифенилоксидный фрагмент.

Исходными соединениями в синтезе оксазолинов являются гидрохлорид этилового эфира 3-феноксифенилкарбоксиимидовой кислоты и аминоспирты – этаноламин и пропаноламин. Реакция проводится при постоянном перемешивании в среде абсолютного этанола, сначала при комнатной температуре, а затем при температуре кипения этанола, для завершения циклизации. Полученные продукты перекристаллизовывают в этаноле. Выход продуктов составил 80 и 65 %.



Структура полученных соединений устанавливается с помощью хроматомасс-, ИК и ЯМР – спектроскопического исследования.

Список литературы

[1] Келарев, В. И. Синтез пяти- и шестичленных азотсодержащих гетероциклических соединений на основе иминоэфиров карбоновых кислот / В. И. Келарев, В. Н. Кошелев // Успехи химии. – № 64. – 1995. – С. 339-372.

Получение защенных дифениловых эфиров

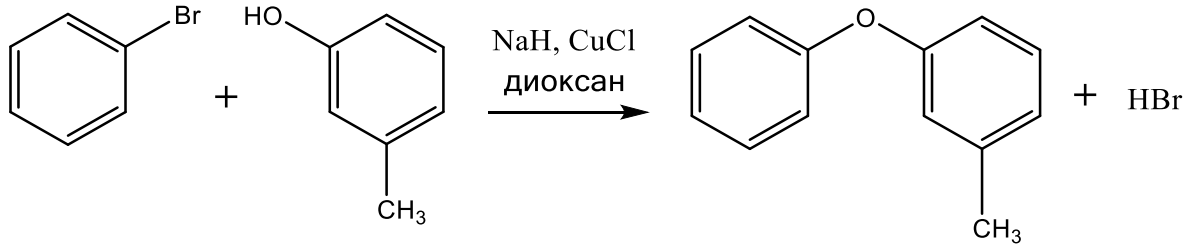
Немцева Н.В., Букова И.В., Лобасенко В.С., Попов Ю.В.
Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия
E-mail: natysik.bask@mail.ru

Соединения, содержащие феноксифенильный фрагмент обладают широким спектром биологической активности. Они могут быть использованы в качестве противовоспалительных, антиаллергических, кардиологических лекарственных препаратов.

Основным способом получения дифенилоксида и его производных является реакция Ульнмана: межмолекулярная конденсация хлорбензола и фенолята натрия в присутствии меди [1, с. 10].

Был предложен метод получения м-феноксиголуола (ближайшего производного дифенилоксида), с использованием катализатора хлорида меди (I) и гидрида натрия в качестве депротонирующего агента. Исходными реагентами являются бромбензол и м-крезол в эквимолярном количестве. Растворителем служит 1,4 – диоксан.

Реакция ведется при постоянном перемешивании, при температуре кипения 1,4 – диоксана (101 ℃) в течении 9 часов. Полученный м-феноксиголуол очищали перегонкой под вакуумом. Выход продукта составил 44 %.



Структура полученного соединения установлена с помощью хроматомасс- и ЯМР – спектроскопического исследования.

Список литературы

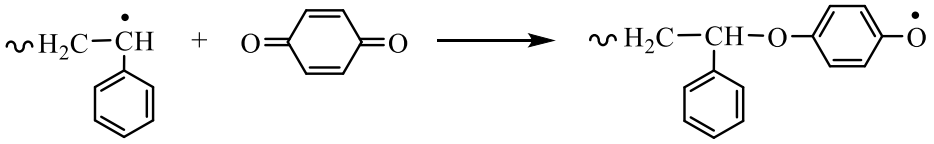
[1] Производные дифенилоксида. Синтез, реакции и области применения: монография / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Лобасенко; ВолгГТУ – Волгоград, 2015. – 248 с.

Контролируемая радикальная полимеризация стирола в присутствии *п*-хинонов

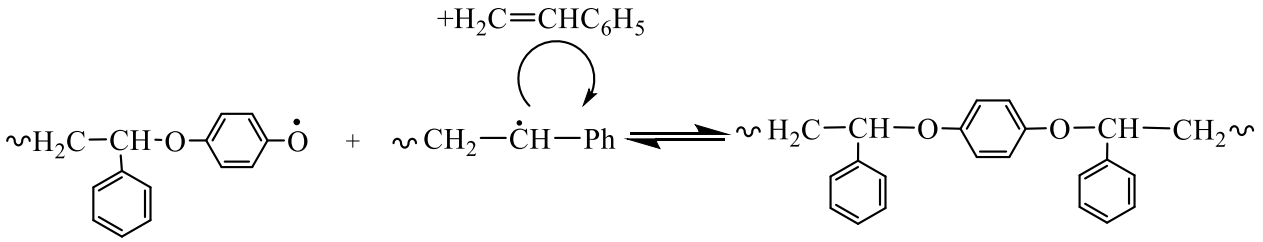
Бурдюкова Т.О., Вавилова А.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
E-mail: tat9na94@mail.ru

В настоящее время в мировом сообществе придается большое значение полимерным материалам. Они находят применение в различных сферах человеческой деятельности. В связи с этим существует необходимость синтеза принципиально новых полимеров с заданными свойствами. Для достижения этой цели все чаще используют контролируемую радикальную (со)полимеризацию, например, по механизму обратимого ингибирования.

Нами была проведена самоиницированная полимеризация стирола в присутствии 0.25 мол.% *п*-хинонов: нафтохинона, бензохинона, дурохинона, 2,5-дитретбутилхинон. Температура процесса 125 °С. Полимеризация стирола в присутствии *п*-хинонов сопровождается индукционным периодом 1 – 2 часа. В присутствии самого слабого ингибитора дурохинона рост глубины превращения наблюдается с первых минут процесса. Полистирол характеризуется полидисперсностью 1.36 – 2.09 и проявляет инициирующую активность в пост-полимеризации. Радикал роста присоединяется к молекуле *п*-хинона, например, бензохинона, давая кислородцентрированный радикал:



Такой радикал акцептирует второй радикал роста по схеме, а образующиеся аддукты выступают в роли макроинициатора:



Влияние полисилоксандикарбоновой кислоты на свойства бутадиен-стирольного латекса СКС-65ГП

Быковский Д.В.[1], Лавлинская М.С.[1], Сорокин А.В.[1], Корыстина Л.А.[2]
[1]*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*
[2]*ОАО «Воронежсинтезкаучук», Воронеж, Россия*
E-mail: nasredinne@mail.ru

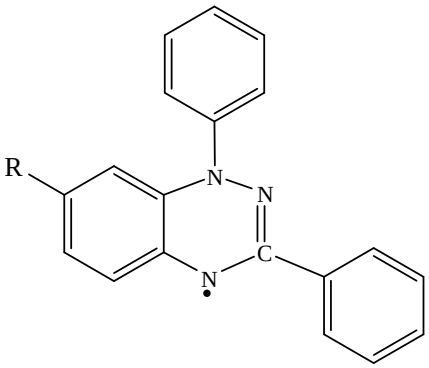
Цель работы состояла в изучении влияния добавок полисилоксандикарбоновой кислоты (ПСДК) в рецептуре синтеза бутадиен-стирольных латексов СКС-65ГП. Для этого были получены образцы латексов по стандартной рецептуре и с содержанием ПСДК в пределах 0.25-2.0 массовых частей сокращением количеств используемых классических эмульгаторов. Для все синтезированных образцов изучены их коллоидно-химические свойства, такие как механическая устойчивость, поверхностное натяжение, определены размеры частиц, а также получены пленки на основе синтезированных латексов. В ходе исследования установлено, что модифицированные латексы характеризуются практически таким же содержанием сухого вещества, в то время как величина поверхностного натяжения и минимальная температура пленкообразования снизились. Введение в изначальную полимеризационную массу кремнийорганического стабилизатора способствует получению системы с более узким распределением частиц по размерам. Отдельно стоит заметить, что использование водонерастворимого товарного эмульгатора ПСДК способствует значительному снижению пенообразующей способности латекса и повышению агрегативной устойчивости, определенной как образование коагулюма при фиксированном механическом воздействии.

Не менее важным является и влагопоглощающая способность пленок, получаемых из латексов. Установлено, что пленки, полученные из латексов, модифицированных ПСДК, обладают практически такой же влагопоглощающей способностью, как и пленки, полученные из латексов, синтезированных по стандартной методике. Наилучшие результаты получены для латексов, содержащих 0.25-0.75 массовых частей эмульгатора полисилоксандикарбоновой кислоты. Таким образом, установлено, что введение в стандартную рецептуру латекса СКС-65ГП кремнийорганического модификатора полисилоксандикарбоновой кислоты в количестве 0.25-0.75 массовых частей способствует улучшению ряда потребительски важных характеристик, таких как агрегативная устойчивость, распределение частиц по размерам и пенообразующая способность. Свойства пленок, в первую очередь, влагопоглощающая способность, полученных на основе латексов, практически не изменяются от введения ПСДК в рецептуру.

Полимеризация стирола в присутствии радикала Блаттера

Вавилова А.С., Бурдюкова Т.О.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nyutabuzina@yandex.ru

В работе [1] впервые исследована самоинициированная полимеризация стирола в присутствии 0.4 мол.% радикалов Блаттера с различными заместителями R (рис. 1). Для полимеризации был предложен механизм SFRP, однако, конверсия мономера не превышала 21.2 %, а эволюция молекулярно-массового распределения свидетельствовала о некоторой доле «мертвого» полимера. Нами была исследована полимеризация стирола, инициируемая динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК), в присутствии 1,3-дифенил-1,4-дигидро-1,2,4-бензотриазинильного радикала (радикала Блаттера с R=H). Кинетика процесса представлена на рис. 2.



R=H, CF_3, I, Br, Cl, Ph, Fur-2-yl, 4-PhC_6H_4

Рис. 1. Структура 1,2,4-бензотриазинильного радикала с различными заместителями R.

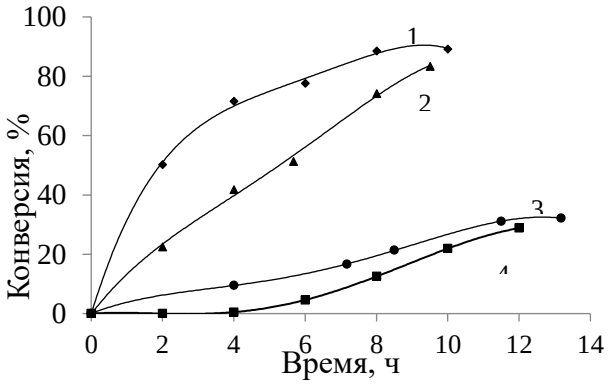


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии 0.1 мол.% ДАК (1), 0.1 мол.% ДАК и 0.1 мол.% радикала Блаттера (2), 0.1 мол.% ДАК и 0.25 мол.% радикала Блаттера (3) и 0.25 мол.% радикала Блаттера (4).

Полидисперсность полистирола ~1.15. Методом УФ-спектроскопии показано встраивание радикала в полимерную цепь, методом МАЛДИ-масс-спектрометрии установлено, что только часть макромолекул содержит встроенный радикал Блаттера. Полистирол, синтезированный в присутствии радикала Блаттера, инициирует пост-полимеризацию.

Список литературы

[1] Demetriou M., Berezin A.A., Koutentis P.A., Krasia-Christoforou T., Polym. Int., 2014, 63(4), 674-679

Полимеризация стирола с использованием систем на основе катехолатов элементов IV группы и йодистого цианизопропила

Ваганова Л.Б.[1], Семагин А.Н. [1], Рубцова Ю.А.[1], Малеева А.В.[2], Пискунов А.В.[2], Гришин Д.Ф.[1]

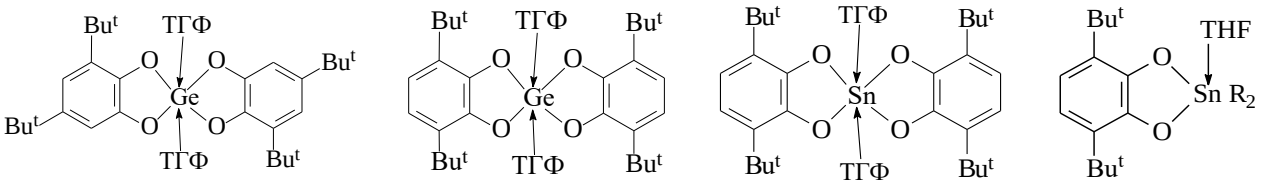
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

[2] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: vaganova_lb@mail.ru

Катехолатные комплексы непереходных металлов IV группы способны взаимодействовать с углеродцентрированными радикалами, а также с галогенами. Указанные реакции могут быть использованы в процессах радикальной полимеризации.

В связи с этим целью работы стало изучение закономерностей синтеза полистирола (**полиСТ**) при высоких температурах (90-110°) с участием систем на основе катехолатов германия и олова (**1-4**) и йодистого цианизопропила (**СР-I**).



1 ***2*** ***3*** ***4***

Установлено, что введение в реакционную систему по отдельности **1-4** или **СР-I** приводит к уменьшению скорости полимеризации стирола (**СТ**). при этом среднечисленная молекулярная масса (**M_n**) полиСТ по ходу процесса не изменяется и составляет ~ 100 кДа в случае комплексов **1-4** и ~ 25 кДа при использовании одного **СР-I**.

Влияние сочетания **1-4** и **СР-I** на кинетические закономерности полимеризации и характеристики полиСТ зависит от состава комплекса. Так, при использовании **1** выход полиСТ при 90-110°С достигает 70%, при этом M_n пропорционально возрастает с увеличением конверсии в интервале 2-30 кДа. На начальных этапах значения коэффициентов полидисперсности (**КП**) составляют 1.3-1.4. В случае **2-3** конверсии СТ не превышают 55-60%. Значения **M_n** остаются на уровне 10-12 кДа или возрастают от 10 до 16 кДа при использовании **2** и **3** соответственно. Синтез с участием **4** / **СР-I** позволяет получить полиСТ с выходом до 90%. Зависимость **M_n** полиСТ от конверсии мономера имеет линейный вид, однако КП составляют 2.5-3.0.

Таким образом, при определенных условиях сочетание комплексов **1-4** и **СР-I** позволяет получать полиСТ с высокими выходами и значениями КП менее 2.

Влияние добавок углеродсодержащих пористых материалов на избирательность образования 4,4-диметилдиоксана-1,3 по Принсу с участием *трет*-бутанола

Валиев Р.И. [1], Овчинников Г.А. [1], Тухватшин В.С. [1], Крайкин В.А. [2], Талипов Р.Ф. [1]
[1]*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*
[2]*Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru

Получаемый взаимодействием изобутилена/*трет*-бутанола с формальдегидом 4,4-диметил-1,3-диоксан (ДМД) - ключевой полупродукт в промышленном двухстадийном методе синтеза изопрена [1]. Однако последний имеет значительный недостаток: образуется большое количество побочных продуктов на первой стадии процесса.

Поэтому целью данной работы было выявление влияния добавок углеродсодержащих пористых материалов на селективность образования ДМД с участием *трет*-бутанола. Реакцию проводили в присутствии 5% мас. фосфорной кислоты и 5% мас. углеродсодержащего пористого материала при 120ºС. В качестве пористых материалов использовались стеклоуглерод и углеродные нанотрубки с диаметром пор 7-11 Å.

Нами установлены значения констант скоростей накопления ДМД для каждого типа углеродсодержащего пористого материала, используемого для проведения реакции Принса (табл.).

Таблица. Зависимость констант скоростей накопления ДМД (5% мас., 120ºС)

	Константа скорости реакции накопления ДМД, $k\times10^{-3}$мин$^{-1}$	Соотношение ДМД/гидрированные пираны
H_3PO_4	1,60±0,08	3/2
Углеродные нанотрубки	4,10±0,20	16/1
Стеклоуглерод	10,5±0,42	-

Таким образом, использование углеродсодержащих пористых материалов в выше указанной реакции, ведет к увеличению скорости накопления ДМД в несколько раз, что в свою очередь, напрямую влияет на избирательность образования последнего.

Список литературы

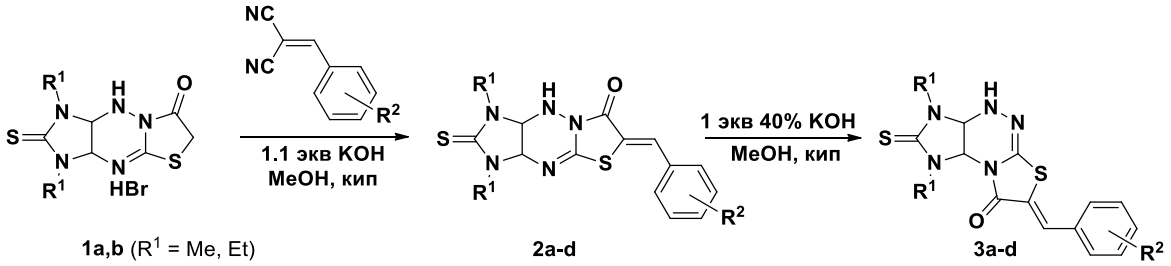
[1] Платэ Н.А., Сливинский Е.В. // Основы химии и технологии мономеров. М: Наука, 2002. С. 696.

Синтез фторбензилиден производных 2-тиоксоимидазо[4,5-*e*]тиазоло[3,2-*b*]триазин-7-онов и 2-тиоксоимидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*]триазин-8-онов

Васильева Д.А.[1,2], Изместьев А.Н.[2], Газиева Г.А.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: Badsiren@gmail.com

Существенный рост фармакологической активности обнаруживают 5-арилметилиденпроизводные тиазолидин-4-онов с введенным ароматическим фрагментом. На основе таких структур найдены соединения, входящие в состав применяемых противодиабетических препаратов – пиоглитазон (*Пиоглар*), росиглитазон (*Роглит*) [1]. В настоящее время фармацевтическая промышленность производит около 20% всех лекарственных препаратов содержащих в составе молекул действующих веществ атомы фтора.

В рамках работы изучена каскадная реакция 1,3-диалкил-2-тиоксо-1,2,3,3a,9,9a-гексагидроимидазо[4,5-*e*]тиазоло[3,2-*b*]-1,2,4-триазин-7(6*H*)-онов **1a,b** с фторбензилиденпроизводными малонодинитрила при нагревании компонентов в метаноле в присутствии KOH, а также способность полученных бензилиденпроизводных **2a-d** к скелетной перегруппировке, протекающей количественно и приводящей к соответствующим производным 2-тиоксо-имидазо[4,5-*e*]тиазоло[2,3-*c*]-1,2,4-триазин-8-онов **3a-d** согласно схеме 1.



2: R^1 = Me, R^2 = 2-F (**a**, 42%), 4-F (**b**, 74%), R^1 = Et, R^2 = 2-F (**c**, 48%), 4-F (**d**, 56%)

3: R^1 = Me, R^2 = 2-F (**a**, 58%), 4-F (**b**, 76%), R^1 = Et, R^2 = 2-F (**c**, 56%), 4-F (**d**, 64%)

Схема 1.

Полученные соединения представляют интерес с точки зрения изучения их фармакологических свойств и оценки влияния введенных атомов фтора на их активность.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-01035.

Список литературы

[1] Datar P. A., Aher S. B. Design and synthesis of novel thiazolidine-2,4-dionesas hypoglycemic agents // J. of Saudi Chemical Society. 2016. №. 20. P. 196-201.

Исследование влияния различных депрессорных присадок на низкотемпературные свойства биодизельного топлива

Васильев В.Д., Рогожин А.Е., Уварова В.Д., Гречухина К.С.
Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск, Россия
E-mail: anton.dpi@yandex.ru

В последние десятилетия происходит бурный рост производства топлив основанных на растительном сырье, в том числе и биодизельного топлива. Однако температура кристаллизации биодизеля значительно выше по сравнению с минеральным топливом, что может приводить к закупорке топливной линии и фильтров в зимний период использования. В связи с этим снижение низкотемпературных свойств биодизеля является важной и актуальной задачей.

Наиболее эффективным и экономически целесообразным методом улучшения низкотемпературных свойств биодизеля, является использование депрессорных присадок. При добавлении промышленных присадок происходит снижение температуры замерзания рапсового и соевого биодизелей. При этом следует отметить, что оптимальные концентрации различных присадок отличаются друг от друга. При использовании присадки неполимерного типа (Депресал-М) для достижения оптимальных низкотемпературных показателей требуется наибольшая концентрация в топливе равная ~ 1 % масс. Однако при добавлении такого количества присадки могут изменяться основные физико-химические характеристики топлива (такие как цветность, плотность, вязкость, цетановое число), что является нежелательным. Для соевого и рапсового биодизелей оптимальной концентрацией присадки на основе сополимера этилена и винилацетата (Dodiflow 5416) обеспечивающей наименьшую температуру замерзания является ~ 0,2 % масс. Для присадок на основе полиалкилметакрилатов оптимальной концентрацией, обеспечивающей наилучшие низкотемпературные свойства топлив, является 0,5 % масс. В среднем при использовании присадок удалось снизить температуру замерзания топлива на 20-25 °С. Снижение температуры замерзания происходит за счет того, что полимер встраивается в кристаллы и в результате стерических затруднений кристаллы удерживаются отдельно друг от друга за счет главных цепей депрессора и не происходит формирования трехмерных структур приводящих к быстрому застыванию биодизельного топлива. Следует также отметить, что добавление присадок к соевому и рапсовому биодизелю привело лишь к незначительному снижению температуры помутнения на 2°С и 4°С соответственно.

Данные результаты показывают, что депрессорные присадки практически не влияют на температуру начала кристаллизации. Более того, при образовании кристаллов насыщенных эфиров депрессорные присадки также кристаллизуются вместе с компонентами, присутствующими в биодизеле.

Синтез, структура и фармацевтически значимые свойства солей ципрофлоксацина

Васильев Н.А.[1], Воронин А.П.[2], Суров А.О.[2]
[1] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2] *Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия*
E-mail: nikitavasilev1995@mail.ru

Одной из проблем современного общества является большие трудо- и денежные затраты на производство новых активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) с улучшенной биодоступностью. Поэтому большая часть химиков-фармацевтов направляет свои усилия на улучшение свойств уже существующих АФИ.

Одними из главных физико-химических свойств, которые значительно влияют на биодоступность, являются растворимость в биологических средах и проницаемость через мембраны.

В данной работе используется метод солеобразования как один из самых действенных методов улучшения биофармацевтических характеристик, таких как водная растворимость.

Объектом нашего исследования является наиболее широко используемый в клинической практике, антибиотик фторхинолонового ряда ципрофлоксацин, коммерческой формой которого является ципрофлоксацин гидрохлорид моногидрат. Однако влияние эффекта одноименного иона в среде желудочно-кишечного тракта приводит к тому, что растворимость активного фармацевтического ингредиента в этой форме не является оптимальной и она может быть повышена за счет образования соли со слабой органической кислотой. В качестве второго компонента нами были выбраны бензойная кислота и ее производные, часто использующиеся в фармацевтике в качестве противоионов.

Был проведен целенаправленный поиск новый многокомпонентных кристаллов ципрофлоксацина с бензойной кислотой и её производными, такими как 4-гидроксибензойная, галловая, ванилиновая, 4-аминобензойная кислоты. В результате скрининга, были получены соли различного состава и степени гидратации, которые были подтверждены набором различных физико-химических методов.

Для всех новых солей определенна кристаллическая структура и исследована растворимость в водных буферных растворах, имитирующих физиологические значения pH.

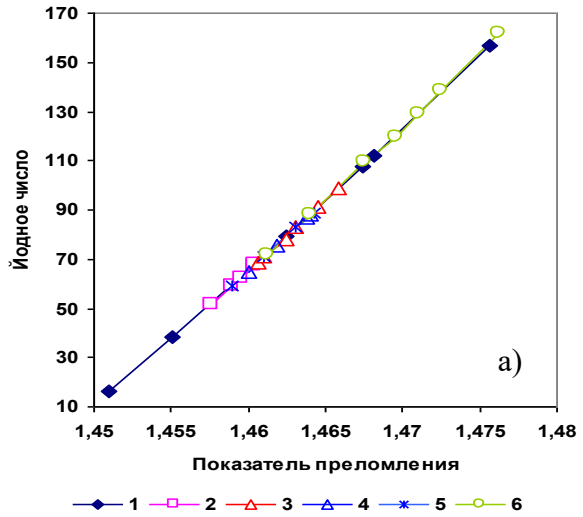
Рефрактометрия липидов животного происхождения

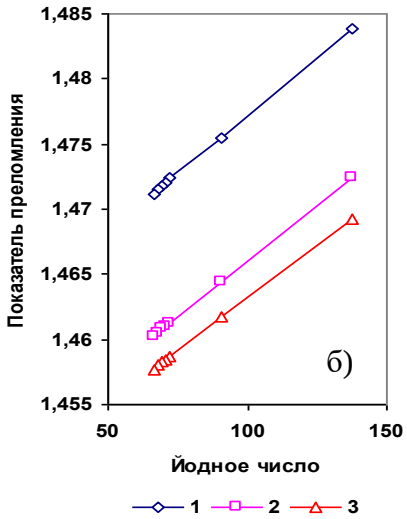
Везо О.С.[1], Плотникова Л.В.[1], Нечипоренко А.П.[2], Нечипоренко У.Ю.[2]
[1] *Санкт-Петербургский Государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Научно-исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: o.vezo@spbu.ru

Методом рефрактометрии исследованы жиры домашних животных (верблюжий, свининой, говяжий, бараний, конский, собачий; жиры птицы: куриный, гусиный, утиный, индюшачий) и диких (сухопутных: медвежий, волчий, норковый, сурковый, барсучий, бобровый; пресмыкающихся и земноводных: крокодила, варана, питона, змеи; пресноводных рыб: карпа, леща и морских: сёмги, зубатки, скумбрии, тунца, акулы).

Сопоставление с характеристиками растительных масел (оливковым, подсолнечным, кедровым, льняным, бабассу, какао), позволило представить показатели липидов различных представителей двух царств живой природы в единой шкале измерений показателя преломления (n_D) и йодного числа (ИЧ) (Рис. а).

Отмечено, что животные жиры располагаются в центральной области зависимости ниже показателей масел, принадлежащих к группе линолевой кислоты (гр. II), а ее концевые части представлены батерами (гр. IV) и льняным маслом (гр. III). Между показателями масел II и III групп расположены только жиры морских рыб. Самые высокие характеристики имел медицинский жир "Омега-3". Показано, что на рефрактометрические показатели животных липидов заметно влияют условия проведения эксперимента: рабочая длина волны (Рис. б) и температура измерений.





Рисунки: а) – Зависимость ИЧ = f(n_D): 1 – растительные масла; наземные животные: 2 – домашние, 3 – дикие, 4 – домашняя птица; 5 – пресмыкающиеся и земноводные; 6 – пресноводные и морские рыбы; б) Влияние рабочей длины волны на рефрактометрические показатели выборки жиров домашних и диких животных: 1 – 436.4; 2 – 589.3; 3 – 657.2 нм.

Новые селективные ингибиторы бромодоменов BET-семейства белков

Войтович Ю.В.[1], Фёдоров А.Ю.[1], Комб С.[2], Морелли К.[3]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Aix-Marseille University, Marseille, France*
[3]*Centre de Recherche en Cancérologie de Marseille, Marseille, France*
E-mail: voitovich_25@mail.ru

Бромодомен-содержащие белки семейства BET, действуя как эпигенетические ридеры, играют ключевую роль в развитии рака. К настоящему дню известно более двухсот молекул, ингибирующих функции данных белков, 18 из которых находятся на стадии клинических испытаний для лечения онкологических заболеваний. Вместе с тем, все известные ингибиторы BET обладают общим недостатком, выражающимся в отсутствии селективности данных молекул внутри BET-семейства белков. Неселективное ингибирование может вести к возникновению побочных эффектов при использовании таких соединений в клинической практике.

Скрининг ранее разработанной химической библиотеки, ориентированной на межбелковые взаимодействия, выявил две молекулы с уникальными профилями селективности [1]. Предпринятая стратегия фрагментации данных соединений и исследование корреляций структура-активность/ структура-селективность позволили идентифицировать минимальные фрагменты, необходимые для связывания с белком. В сочетании с разрешёнными кристаллографическими структурами это привело к разработке ряда более эффективных и селективных молекул посредством стратегии DOTS (diversity oriented target focused synthesis), объединяющей виртуальный скрининг и автоматизированный синтез [2]. Такая стратегия сделала возможным создание ингибитора, демонстрирующего в 100 раз улучшенную активность и в 300 раз улучшенную селективность к первым бромодоменам (BD1) BET-белков по сравнению с исходными молекулами. На сегодняшний день данное соединение представляет собой наиболее эффективный известный BD1-селективный ингибитор. Дозозависимое подавление экспрессии протоонкогена *c-Myc*, а также цитотоксическая активность в микромолярном диапазоне концентраций позволили направить полученный ингибитор на доклинические испытания на более сложных биологических моделях.

Список литературы

[1] Voitovich Yu. Exploring Selective Inhibition of the First Bromodomain of the Human Bromodomain and Extra-terminal Domain (BET) Proteins // Journal of Medicinal Chemistry. 2016. №59. P. 1634-1641.
[2] Voitovich Yu. Integrated Strategy for Lead Optimization Based on Fragment Growing: The Diversity-Oriented-Target-Focused-Synthesis Approach // Journal of Medicinal Chemistry. 2018. №61. P. 5719-5732.

Биосовместимые надмолекулярно-организованные системы

Селиванова Н.М., Володько Д.Т., Зуев Ю.Ф., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: volodko.daria@mail.ru

На сегодняшний день актуальной задачей биомедицины является разработка транспортных систем доставки биоактивных субстанций. Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) являются перспективными транспортными системами. Благодаря своим уникальным свойствам и строению лиомезофазы обладают широкими концентрационными пределами инкапсулирования и способны к переносу как гидрофобных, так и гидрофильных субстанций. В этом плане создание биосовместимых транспортных систем на основе ЛЖК является актуальной задачей.

В работе исследовались системы на основе биосовместимого биополимера - каррагинана. Каррагинаны - природные линейные, водорастворимые, сульфатированные полисахариды, состоящие из [3,4] дисахаридных повторных единиц1-3 b-D-галактопиранозы и 1-4 a-D-галактопиранозы. Нами изучался биополимер к-каррагинан. В структуре к-каррагинана на две молекулы галактозы приходится одна сульфатная группа. Известно, что каррагинан обладает высокой способностью к гелеобразованию, однако исследованию лиотропного мезоморфизма производных на его основе внимания не уделялось.

Методом поляризационной спектроскопии исследовались бинарные системы к-каррагинан/вода. Были найдены концентрационные и температурные области формирования лиотропной мезофазы. Для системы к-каррагинан/вода области формирования лиомезофазы лежат в пределах 0,5%-12,5% мас. каррагинана. Температура фазового перехода *мезофаза-жидкость* составляет 60°С. На рис. 1 представлена негеометрическая текстура, наблюдаемая в поляризованном свете.

Рис. 1. Текстура, наблюдаемая в поляризованном свете x100 для образца системы к-каррагинан/вода 12,5% мас.

Полученные результаты дают предпосылки для дальнейшего изучения ЛЖК систем на основе к-каррагинана с целью создания биосовместимых транспортных систем.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00173.

Влияние поверхностно-активных веществ на кинетику синтеза полианилина

Воронцова А.С., Курбатов В.Г.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: as.voc@ya.ru

Получение стабильных водных дисперсий полианилина (ПАНи) является одним из способов его введения в состав водно-дисперсионных материалов. Для получения устойчивых водных дисперсий ПАНи требуется введение поверхностно-активных веществ и их смесей, отличающихся по строению и механизму, стабилизирующего действия [1-3]. Введение в реакционную систему дополнительных компонентов будет влиять на кинетику синтеза ПАНи. Актуальным является исследование влияния поверхностно-активных веществ на кинетику образования ПАНи.

Синтез полианилина осуществлялся в водном растворе хлористоводородной кислоты в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и персульфата аммония в качестве окислителя. В качестве ПАВ были использованы смеси полимерного карбоксилсодержащий олигомер, содержащий в боковой цепи полиоксиэтиленовый фрагмент с молекулярной массой 1500 (рис. 1), оксиэтилированный алкилфенол, алкилбензолсульфонат натрия, октадециловый эфир полиэтиленгликоля, гидроксиэтилцеллюлоза, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота.

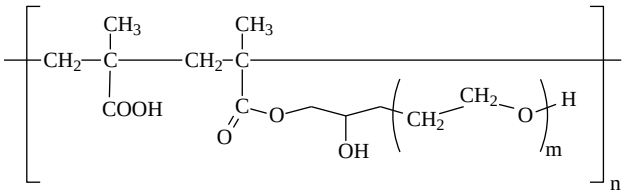


Рис. 1. Структура олигимерного карбоксилсодержащего ПАВ.

Показано, что тип низкомолекулярного ПАВ и значение гидрофильно-липофильного баланса оказывает влияние на кинетику образования и гранулометрический состав допированного ПАНи. Показано влияние вязкости водных растворов полимерных добавок на кинетику синтеза водных дисперсий ПАНи. Исследованы кинетические закономерности синтеза ПАНи в присутствии смесей ПАВ.

Список литературы

[1] Kingshuk D., Piyush K., Suparna D., et al // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2013. V. 436. P. 830–838.
[2] Amarnath C.A., Palaniappan S., Rannou P., et. al. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 2928–2933.
[3] Vorontsova A.S., Kurbatov V.G., Zakharova N.A., Indeikin E.A. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. V. 91. P. 1167 – 1173.

Особенности геометрического и электронного строения органических производных сурьмы и висмута с ацетилсалициловой кислотой

Гиричева М.А., Гущин А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: margir06.05@gmail.com

В настоящей работе проведен синтез диацетилсалицилатов трифенилсурьмы и трифенилвисмута. Для синтеза был использован метод, разработанный в лаборатории и основанный на взаимодействии Ph_3M с трет-бутилгидропероксидом и ацетилсалициловой (HX) кислотой при комнатной температуре.

Строение продуктов подтверждено методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Также выполнено компьютерное моделирование комплексов методом DFT/B3LYP CEP-31G. Молекула Ph_3SbX_2 имеет 4 конформера (рис.1), отличающихся взаимной ориентацией кислотных остатков (*цис*- и *транс*-конформеры). Во всех конформерах пять связей центрального атома (три связи Sb-C лежат в экваториальной плоскости и две связи Sb-O занимают аксиальное положение) образуют тригонально бипирамидальную структуру.

В результате расчетов было выяснено, что конформеры имеют близкую энергию. Данные РСА показывают, что в кристаллической ячейке Ph_3SbX_2 присутствует *цис*-конформер I, геометрические параметры которого близки к полученным в расчетах (рис.1).

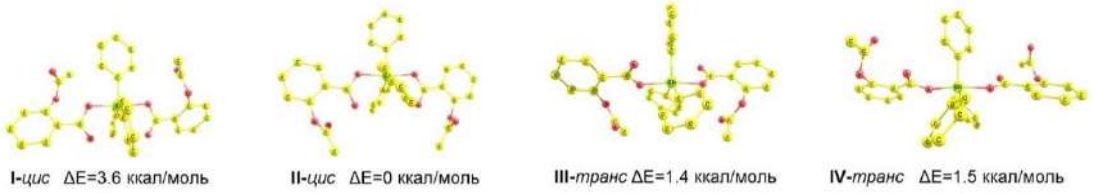


Рис. 1. Изомеры Ph_3SbX_2, отличающиеся взаимной ориентацией кислотных остатков. Атомы водорода на рисунках не указаны.

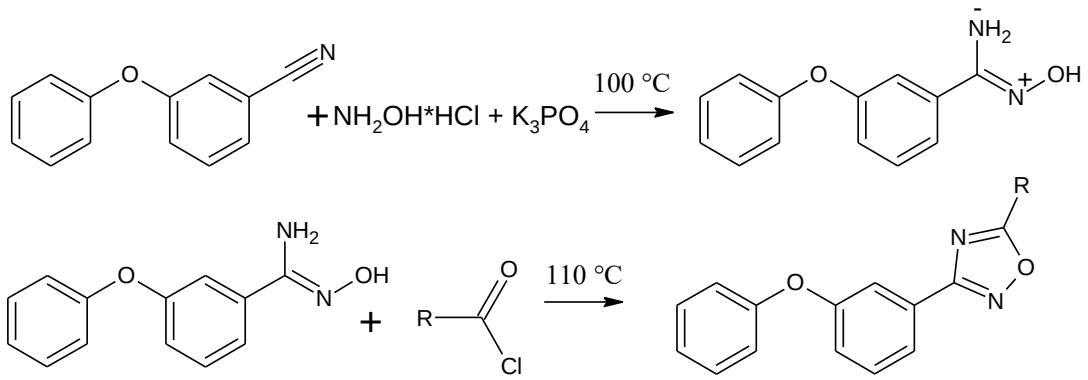
Молекула Ph_3BiX_2 также имеет четыре конформера, сходные по строению с конформерами аналогичного соединения сурьмы (рис.1). Для определения конформации Ph_3BiX_2, стабилизированной в кристалле, был выращен кристалл Ph_3BiX_2. Кристаллическая ячейка Ph_3BiX_2 содержит шесть молекул, имеет пространственную группу C2/c, параметры кристаллической ячейки: ***a***=16.5540(6), ***b***=9.8882(5), ***c***=19.0064(7); α=90º, β= 95.783(3)º, γ =90º. Замена центрального атома Sb на Bi приводит к увеличению расстояния M-$C_{ср}$ (на 0.08 Å (расчет), на 0.09 Å (РСА), и M-O (на 0.12 Å (расчет) и 0.16 Å (РСА). Такое удлиненние расстояний не изменяет конформационные свойства соединений и конформацию, стабилизированную в кристалле.

Получение 3,5- дизамещенных-1,2,4- оксадиазолов, содержащих дифенилоксидный фрагмент

Гончарова К.Л., Попов Ю.В., Корчагина Т.К.
Волгоградский государственный технический университет
Волгоград, Россия
E-mail: k-s-u-@mail.ru

Среди гетероциклических соединений есть большое количество биологически активных веществ, в том числе и 3,5-дизамещенные-1,2,4-оксадиазолы. Наиболее известными являются либексин, проксодол, аталурен. В связи с этим, получение новых данных в области синтеза 1,2,4- оксадиазолов является актуальной задачей.

Исходными соединениями в синтезе 3,5-дизамещенных-1,2,4-оксадиазолов являются 3-феноксибензонитрил и хлорангидриды карбоновых кислот. Реакцию проводят при постоянном перемешивании в среде диметилформамида в 2 стадии при температуре 100–110ºС с получением промежуточного соединения – амидоксима. Синтез ведут в течение 4-5 часов, по истечении этого времени реакционную массу выливают в лед. Полученные вещества очищают методом перекристаллизации из этанола. Выход продуктов составляет 70–80%.



R= CH_3, C_6H_5, CH_2=C(CH_3)C

Структура полученных соединений устанавливается с помощью хроматомасс-, ИК и ЯМР – спектроскопического исследования.

Список литературы

[1] Келарев В.И., Кошелев В.Н. Синтез пяти- и шестичленных азотсодержащих гетероциклических соединений на основе иминоэфиров карбоновых кислот // Успехи химии. 1995. № 64. С. 339-372.

Исследование взаимодействия тромбоцитов с платиновым электродом

Горончаровская И.В., Евсеев А.К., Николенко К.В., Колесникова А.И.
Научно-исследовательский институт им. Н.В. Склифосовского ДЗМ, Москва, Россия

Исследование процессов, протекающих при контакте клеток крови с чужеродной электропроводной поверхностью, обладает не только фундаментальной значимостью понимания природы указанных процессов, но и прикладной важностью для разработки новых методов диагностики состояния клеток крови и алгоритмов подбора гемосовместимых материалов. Среди исследований по изучению электрохимических свойств клеток крови обращает на себя внимание практическое отсутствие работ, посвященных тромбоцитам. В связи с этим, для восполнения данного пробела нами было решено исследовать взаимодействие тромбоцитов с чужеродным электропроводным материалом на примере платинового электрода.

Кулонометрические измерения в суспензии тромбоцитов ($220 \cdot 10^{11}$ кл/л) проводили в диапазоне потенциалов от -500 до 800 мВ на платиновом рабочем электроде. В качестве фонового электролита использовали 0,15М NaCl. В случае измерений в катодной области потенциалов использовали обескислороженные растворы. Количество электричества, затраченное на электрохимические превращения в суспензии клеток, оценивали как разницу в количестве электричества, протекшего за 30 минут поляризации в фоновом электролите при заданном потенциале в присутствии и отсутствии клеток (ΔQ).

Кулонометрические измерения показали, что в суспензии тромбоцитов на платиновом электроде электрохимический процесс в катодной области потенциалов начинает протекать при потенциалах отрицательнее -150 мВ (Рис. 1, а), а в анодной области потенциалов – при потенциалах, положительнее 400 мВ (Рис. 1, б).

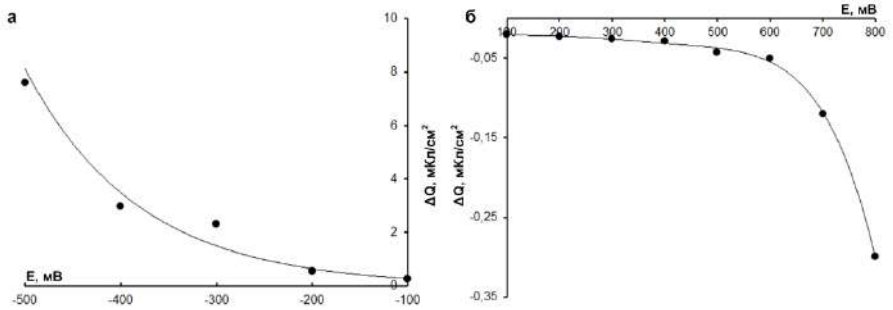


Рис. 1. Кулонометрия в суспензии тромбоцитов на Pt электроде в катодной (а) и анодной (б) областях потенциалов.

Таким образом, электрохимическая активность клеток крови была экспериментально продемонстрирована на примере тромбоцитов. Можно предположить, что обнаруженные электрохимические процессы отвечают электрохимическим превращениям функциональных групп, расположенных на поверхности мембраны тромбоцитов.

Влияние расстояния между электродами на эффективность обработки коронным разрядом пленки на основе полипропилена

Григорьев А.Ю., Ефремова А.А., Шайхутдинова Г.И., Гарипов Р.М.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: grigoryev24.92@mail.ru

Одной из проблем при печати на полимерных материалах является несоответствие свободной поверхностной энергии (СПЭ) полимерных пленок, поверхностному натяжению печатных красок, что приводит к низкой адгезии красочного слоя к запечатываемой поверхности. Высококачественная печать на полимерных материалах может быть выполнена только при соответствующей подготовке материала, а именно активации его поверхности с целью повышения свободной поверхностной энергии [1]. В связи с этим, в работе исследовано влияние параметров коронной обработки на поверхностные свойства упаковочной пленки на основе биаксиально-ориентированного полипропилена (БОПП).

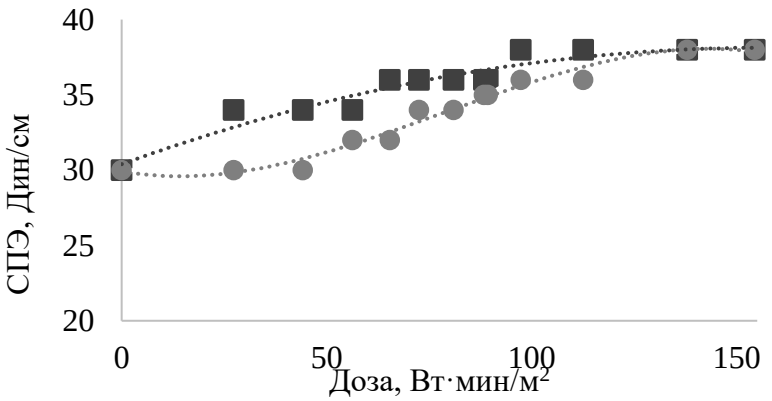


Рис. 1. Влияние дозы коронной обработки на СПЭ БОПП пленки (расстояние между электродами 2 мм (■) и 4 мм (•))

Для качественной печати требуемая поверхностная энергия должна быть не менее 38 Дин/см. Видно, что доза, необходимая для достижения требуемого уровня обработки зависит от расстояния между электродами. При расстоянии 2 мм необходимая доза составляет 97,29 Вт·мин/м^2, а при расстоянии 4 мм – 137,93 Вт·мин/м^2. Таким образом, время обработки при прочих равных условиях с увеличением расстояния между электродами будет увеличиваться. Это говорит о том, что расстояние между электродами является одним из ключевых факторов при обработке пленок коронным разрядом. С ростом дозы обработки СПЭ имеет тенденцию к увеличению, однако повышение дозы более 100 Вт·мин/м^2 не приводит к изменениям значений СПЭ пленки. Максимально достигнутый уровень СПЭ для пленки БОПП составил 38 Дин/см, которая не зависит от расстояния между электродами.

Список литературы

[1] Ефремова А.А., Гарипова Л.Р., Григорьев А.Ю., Храмов Д.Д. // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. №7. С. 162-165.

Гетероциклизация 2-пиридинселененилхлорида в реакции с ацетонитрилом: синтез производных 1,2,4-селенадиазола

Гришина М.М.[1], Лукьянова Ю.М.[2], Мацулевич Ж.В.[2], Хрусталев В.Н.[1], Борисов А.В.[2]
[1]*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*
[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: mmgri@yandex.ru

Химия селенсодержащих гетероциклов претерпевает в настоящее время чрезвычайно бурное развитие, что связано с выявлением у значительного ряда представителей этого класса соединений различных видов высокой биологической активности [1,2].

В настоящей работе изучены два варианта вовлечения 2-пиридинселененилхлорида в реакции с ацетонитрилом с образованием селен-, азотсодержащих гетероциклов - производных 1,2,4-селенадиазола [3]. Растворение 2-пиридилселененилхлорида в ацетонитриле приводит к образованию хлорида 3-метил [1,2,4]селенодиазоло[4,5-a]пиридиния-4 (**1**) с выходом 96%, а непосредственное хлорирование диселенида сульфурилхлоридом в ацетонитриле приводит к образованию смеси (**1**) с выходом 88% и комплекса соли с серной кислотой с выходом 8% (**1a**).

Структуры полученных соединений установлены методом РСА.

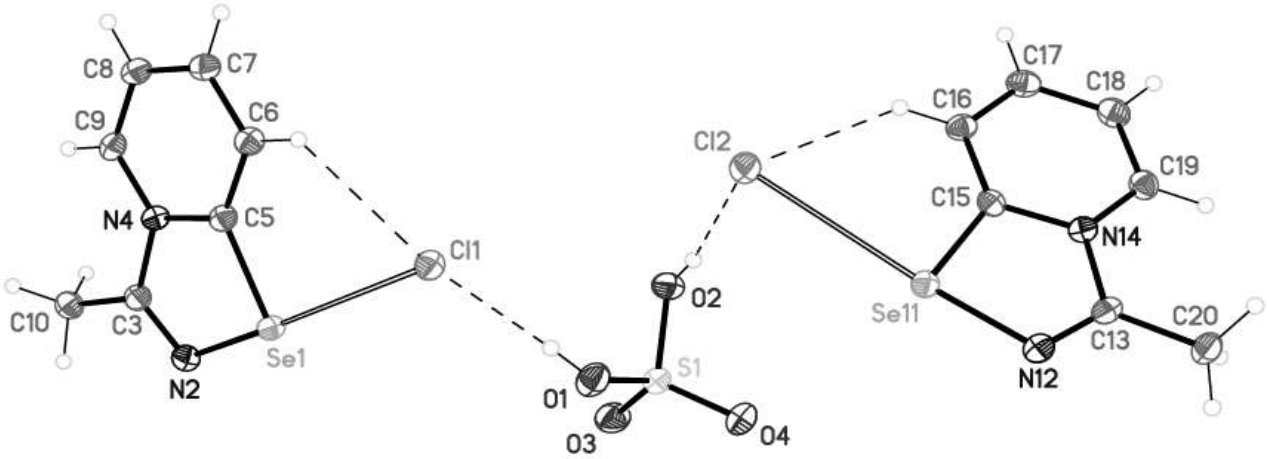


Рис. 1. Структура соединения (**1a**). Двойные линии показывают сильные вторичные Se…Cl взаимодействия; пунктирные линии показывают C–H…Cl и O–H…Cl водородные связи.

Список литературы

[1] Banerjee B., Koketsu M. // Coord. Chem. Rev. 2017.V. 339. P. 104-127.
[2] Ninomiya M., Garud D.R., Koketsu M. // Coord. Chem. Rev. 2011.V. 255. P. 2968-2990.
[3] Todress Z. V. Chalcogenadiazoles: Chemistry and Applications, CCR Press—Taylor & Francis, London, 2012.

Моделирование кинетики отверждения олигоорганосилоксана

Груздев А.В., Чухланова Н.В.
Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, Россия
E-mail: gruzdev3390@mail.ru

В качестве олигодиметилсилоксана в работе был использован низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук СКТН-1 с концевыми гидроксильными группами, а в качестве отвердителя – изопропилтитанат (ИПТ).

На основании экспериментальных данных по изменению средней молекулярной массы образующихся промежуточных продуктов во времени при различных температурах среды и концентрации ИПТ находят такие значения кинетических констант поликонденсации.

Для определения эффективных констант реакции поликонденсации от условий проведения реакции температуры и концентрации ИПТ использовались экспериментальные данные по изменению средней молекулярной массы [ММ] образующихся олигомеров. Задача нахождения константы поликонденсации в данной работе формулируется следующим образом: при заданной кинетической схеме процесса и известных средних молекулярных массах олигомеров в различные моменты времени требуется найти такие константы скорости (k_1,k_2,k_3,k_4), при которых средняя относительная погрешность между экспериментальными и расчетными значениями не превышает заданного значения.

Для решения поставленной задачи была составлена программа в среде Matlab R12 с использованием решателя ODE 15S и функции f mons, позволяющей находить минимум функции.

В соответствии с полученными результатами для предложенной кинетической схемы процесса составлено математическое описание, которое с погрешностью +10% адекватно реальному процессу и может быть использовано не только для расчета оптимальных режимов процесса поликонденсации исследуемой системы, но и для других композиций с аналогичной функциональностью.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Владимирской области (Грант № 17-48-330286).

Список литературы

[1] Chukhlanov V.Y., Kireev V.V. Dielectric Properties Of Syntactic Plastic Foams With Poliorganosiloxane Binder In The Ultrahigh Frequency Region // Journal International Polymer Science and Technology Issue, 2003. Vol. 30. № 12. P.62-65.

Исследование контролируемой радикальной сополимеризации изоборнилметакрилата с глицидилметакрилатом по механизму ATRP

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

В последнее десятилетие контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP) стала одним из наиболее эффективных инструментов для синтеза новых типов высокомолекулярных соединений с требуемыми свойствами и характеристиками. Основные достоинства этого метода заключаются в возможности получения полимеров заданного строения с регулируемой молекулярной массой (ММ), низкой полидисперсностью (PDI) и необходимыми функциональными группами.

Данное направление позволяет синтезировать промышленно-востребованные полимеры, среди которых особый интерес представляют занимают амфифильные сополимеры изоборнилметакрилата (ИБМА) с гидрофильными мономерами. По сравнению с другими акрилатами, ИБМА имеет более высокую температуру стеклования и хорошую прочность, что обуславливает его широкое применение для изготовления различного рода покрытий.

В данной работе была исследована контролируемая радикальная статистическая сополимеризация ИБМА с глицидилметакрилатом (ГМА) под действием комплекса рутения 3-Cl-3,3,8-(k^2-$Ph_2(CH_2)_4PPh$)-μ-(C_6H_4-o)-*клозо*-3,1,2-$RuC_2B_9H_{10}$ как катализатора, CCl_4 как инициатора и изопропиламина в качестве активирующего агента при температуре 80ºС [1]. Установлено, что полученные в указанных условиях образцы поли(ИБМА-ГМА), относительно низкими значениями коэффициентов полидисперсности (1.3-1.7), а процесс характеризуются равномерным ростом молекулярной массы с ростом конверсии. Проведенный анализ полученных статистических сополимеров методами гель-проникающей хроматографии и времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии свидетельствуют о композиционной однородности получаемых сополимеров и вхождении звеньев обоих мономеров в его состав. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлена зависимость температуры стеклования сополимера от его состава.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 18-73-10092).

Список литературы

[1] Гришин И.Д., Киселева Н.Е., Дьячихин Д.И., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. Амины как активаторы контролируемого синтеза полимеров в присутствии рутенакарборанов // Известия Академии наук. 2015. № 8. С. 1942-1948.

Алкильные комплексы скандия в катализе превращений непредельных субстратов

Гурина Г.А.[1], Кисель А.А.[2], Любов Д.М.[1], Трифонов А.А.[1,2]
[1]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
E-mail: live_love_peace@mail.ru

Высокая реакционная способность алкильных производных редкоземельных элементов открывает возможность их использования в качестве прекатализаторов целого ряда превращений ненасыщенных субстратов. Одним из важных факторов, определяющих активность и селективность таких процессов, как полимеризация и гидрофункционализация непредельных соединений, является дизайн координационного окружения атома металла в комплексе. С целью изучения влияния лигандного окружения на процессы гидрофункционализации олефинов и полимеризации изопрена были синтезированы алкильные комплексы скандия с фенолятными лигандами, содержащими различные заместители. Реакции эквимольных количеств трисалкильного комплекса скандия и прото-форм иминофенолятных лигандов проводились в толуоле при комнатной температуре.

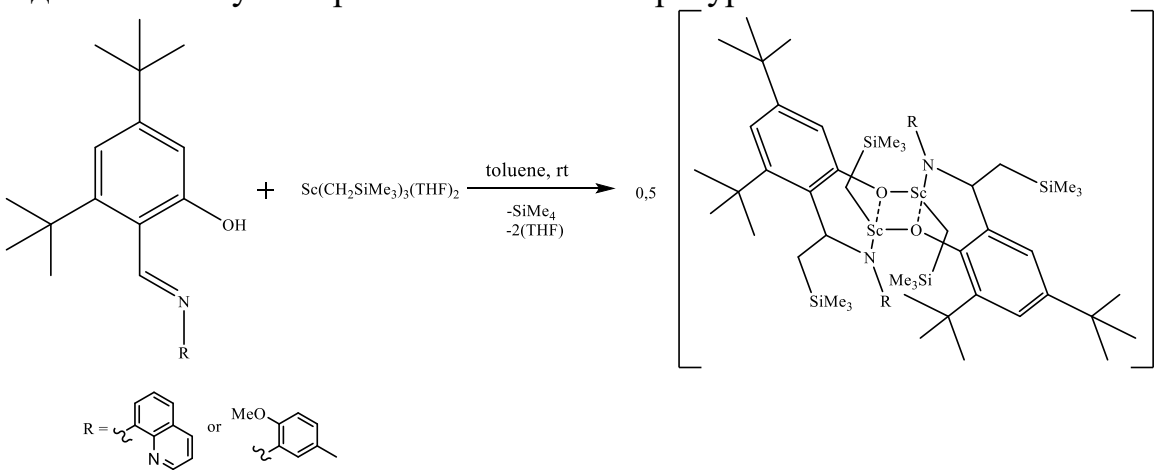


Схема 1. Синтез алкильных комплексов скандия с фенолятными лигандами

Перекристаллизация из гексана позволила выделить монокристаллические образцы соединений, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Вследствие присоединения триметилсилилметильной группы к иминному атому углерода в обоих случаях образуются моноалкильные комплексы скандия, имеющие димерное строение. Трехкомпонентные каталитические системы на основе полученных соединений [Sc]/([Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$])/$AlBu^i_3$ продемонстрировали высокую активность в полимеризации изопрена. Количественная конверсия 1000 эквивалентов мономера достигается за период времени менее 30 минут. Помимо этого, полученные комплексы скандия способны катализировать реакцию гидрофосфинирования стирола дифенилфосфином со специфичным образованием продукта присоединения против правила Марковникова.

Фотоинициированная циклизация метил 2-азидобензоата с 2-аминофенолом

Давыдов Д.А., Пронина А.Л., Будруев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ddavydov1995@gmail.com

Ароматические азиды при УФ-облучении генерируют ряд интермедиатов, активно участвующих в реакции нуклеофильного присоединения. В работе представлены данные циклоприсоединения промежуточных продуктов фотолиза метил 2-азидобензоата (Me2ABK) с 2-аминофенолом (2AP). При облучении наблюдалось образование метил 2-((2-гидроксифенил) амино)-3H-азепин-3-карбоксилата **(1)** и побочного вещества **2**.

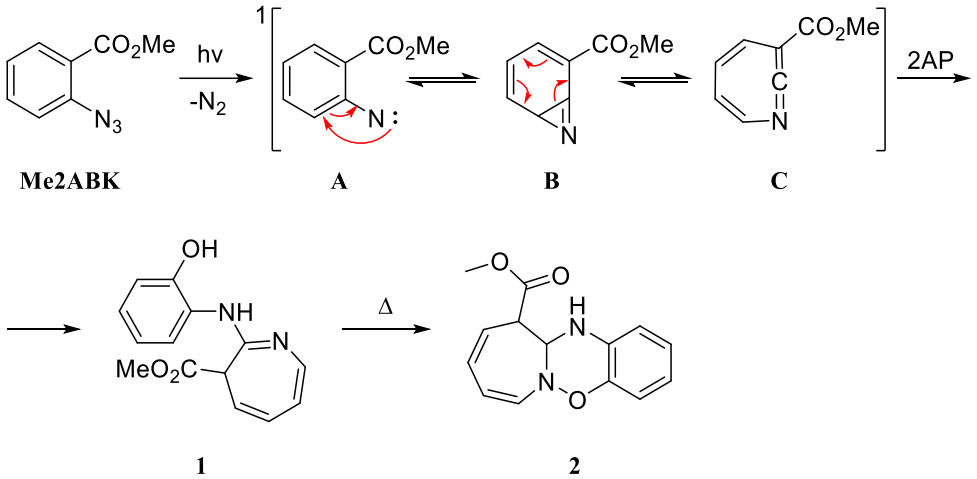


Схема 1. Аннелирование метил 2-((2-гидроксифенил) амино)-3H-азепин-3-карбоксилата 1.

Нагревание фотолитической смеси приводило к уменьшению количества соединения **1** и накоплению предполагаемого продукта внутримолекулярной гетероциклизации **2** с массой 258 m/z.

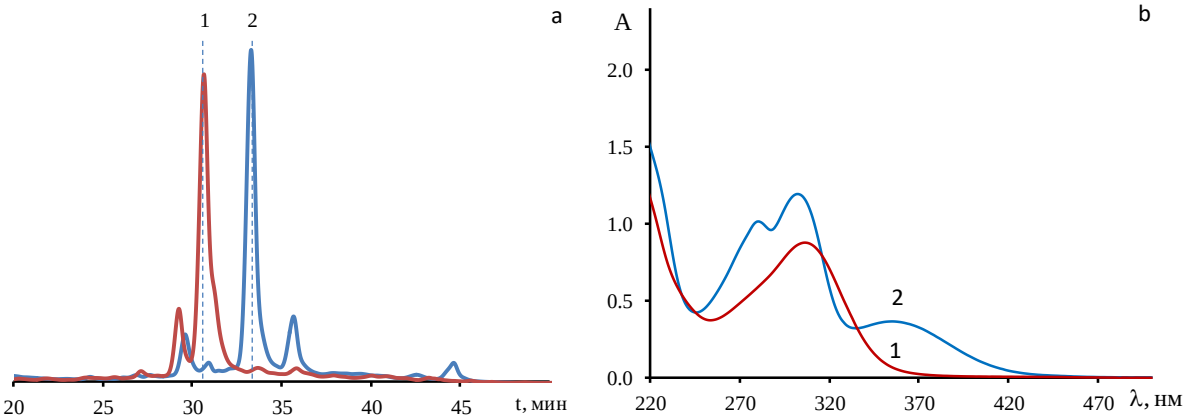


Рисунок 1. Хроматограмма фотолиза (▬) и термолиза (▬) (a), УФ-спектры (b).

Синтез 2-амино-3Н-феноксазин-3-она при окислении 2-аминофенола в этанол-водных смесях

Давыдов Д.А., Пронина А.Л., Будруев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ddavydov1995@gmail.com

Метод получения 2-амино-3Н-феноксазин-3-онов (АРО) основан на окислении соответствующих 2-аминофенолов (2АР) с использованием перекиси водорода, кислорода воздуха, монохлорамина или других окислителей, как в отсутствие катализаторов, так и при катализе переходными металлами. В работе [1] показано, что УФ-излучение также инициирует гетероциклизацию 2АР с образованием производных АРО. Однако, в этом случае роль окислителя в процессе формирования феноксазинового кольца остается не до конца выясненной, что является целью данной работы.

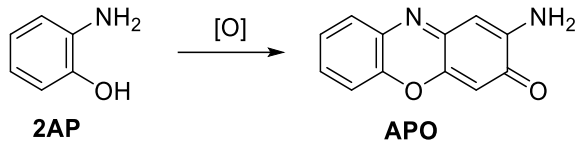


Схема 1. Общая схема синтеза 2-амино-3Н-феноксазин-3-она.

При перемешивании растворы 2АР 21.4 мг в 10 мл этанола и смеси этанол-вода (19.6 мМ) без доступа кислорода воздуха облучали в кварцевом реакторе светом ртутно-кварцевой лампы низкого давления БУФ-15 и ртутно-кварцевой лампы сверхвысокого давления ДРК-120 в течение 2 часов.

Так как 2АР образует соли как с кислотами, так и основаниями, были проведены три серии экспериментов. Растворы облучали в присутствии 19.3 мг (1 экв.) фосфорной кислоты, в присутствии 8 мг (1 экв) гидроксида натрия и без добавок. Во всех случаях использовали смеси этанол-вода с содержанием 4, 10, 25 и 50 вес.% воды. По данным экспериментов было обнаружено, что содержание 2АР в процессе фотохимической реакции не изменялось, а образование АРО не наблюдалось. Однако, установлено, что при стоянии пробы на воздухе цвет раствора менялся с желтого на красно-бурый. Причем, чем больше реакционная смесь контактировала с кислородом воздуха, тем насыщенней становилась окраска.Соединение было выделено с использованием метода препаративной колоночной хроматографии на силикагеле с элюентом состава гексан-хлороформ (1:1 v/v).

Таким образом, было установлено, что АРО образуется не под действием УФ-облучения, а при окислении 2АР кислородом воздуха.

Список литературы

[1] Ikekawa T., Uehara N., Okuda T. // Chem. Pharm. Bull. 1968. V. 16. №. 9. P. 1705-1708.

Активация гетерокумуленов редокс-активными комплексами металлов 13 группы

Додонов В.А., Соколов А.Г., Копцева Т.С., Скатова А.А., Федюшкин И.Л.
Институт металлорганической хими им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: dodonov@iomc.ras.ru

В настоящее время значительные усилия в области органического синтеза направлены на контролируемую модификацию органических и малых молекул с целью получения ценного органического сырья и энергоресурсов. Нами было обнаружено, что редокс-активный дигаллан LGa–GaL (L = dpp-bian = бис(2,6-диизопропилфенил)иминоаценафтен) способен активировать SO_2 с образованием дитионитных комплексов [1], способен к двухэлектронному окислительному присоединению органических галогенидов [2], обнаруживает редокс-дуализм [3], активирует изоцианаты и способен обратимо присоединять изотиоцианаты [4].

В настоящей работе представлены результаты последних исследований по активации малых молекул CO_2 и SO_2, а также органических молекул, содержащих группировки O=C=N, N=C=N, N=C=S, O=S=O и др., редокс-активными комплексами LGa–Na, LGa–GaL и LAl–AlL.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-33-01057 мол_а.

Список литературы

[1] Fedushkin I. L., Skatova A. A., Dodonov V. A., Yang X.-J., Chudakova V. A., Piskunov A. V., Demeshko S., Baranov E. V. // Inorganic Chemistry. 2016. V. 55. № 17. P. 9047-9056.

[2] Fedushkin I. L., Dodonov V. A., Skatova A. A., Sokolov V. G., Piskunov A. V., Fukin G. K. // Chemistry – A European Journal. 2018. V. 24. № 8. P. 1877-1889.

[3] Fedushkin I. L., Skatova A. A., Dodonov V. A., Chudakova V. A., Bazyakina N. L., Piskunov A. V., Demeshko S. V., Fukin G. K. // Inorganic Chemistry. 2014. V. 53. № 10. P. 5159-5170.

[4] Zhang W., Dodonov V. A., Chen W., Zhao Y., Skatova A. A., Fedushkin I. L., Roesky P. W., Wu B., Yang X.-J. // Chemistry – A European Journal. 2018. V. 24. № 56. P. 14994-15002.

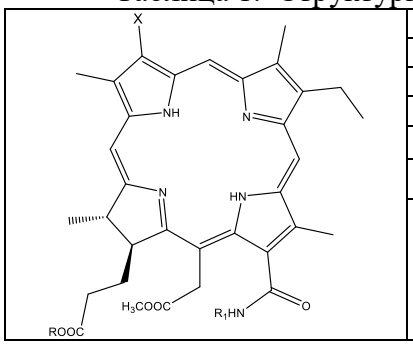
Производные хлорина e_6 для получения липосомальной формы

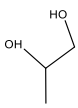
Доктор М.А. [1], Кривошеева О.П. [1], Ларкина Е.А.[1], Никольская Т.А.[2]
[1] *МИРЕА – Российский технологический университет МИТХТ, Москва, Россия*
[2] *Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
E-mail: xt.doktor.ma@mail.ru

Онкологические заболевания входят в первую десятку самых распространённых болезней с летальным исходом в мире. Одним из способов борьбы с ними является фотодинамическая терапия (ФДТ). Однако недостатком этого метода является то, что большинство используемых фотосенсибилизаторов (ФС) являются гидрофобными соединениями, нерастворимыми в биологических жидкостях. Для преодоления этой проблемы можно использовать носители, такие как липидные везикулы [1].

Целью нашей работы являлось получение производных хлорина *e_6*, содержащих от 0 до 3 гидроксильных групп в 3 и/или 13 положениях (табл.1) по методикам [2,3] с последующим включением в липосомы и изучением их свойств.

Таблица 1. Структурные формулы полученных веществ



соединение	X	R	R_1
C_3OH		H	C_3H_6OH
mC_4		CH_3	C_4H_8
mC_3OH			C_3H_6OH
mC_4OH			C_4H_8OH
$mC_3OHdiol$			C_3H_6OH
mC_4diol			$C_3H_6CH_3$

При исследовании эффективности включения полученных соединений в липосомы было обнаружено, что при наличии свободной карбоксильной группы в остатке пропионовой кислоты по 17 положению хлоринового макроцикла эффективность включения возрастает. При увеличении алкильного фрагмента (R_1) в 13 положении на одну CH_2 группу коэффициент включения уменьшается в 1,5 раза. Для свободных и липосомальных форм ФС были проведены испытания *in vitro* на опухолевых клетках лейкоза мышей P-388 (асцитной формы). Все соединения обладали фототоксичностью. Также было установлено, что с увеличением количества гидроксильных групп в соединении его фототоксичность падала.

Список литературы

[1] D.D Lasic. Liposome Technology 1995. P. 493—519.
[2] O.I. Gushchina. Journal of photochemistry and photobiology. B: Biology 2015. V.153. P. 76 —81.
[3] B. Gerlach. Org. Chem. 1998, V. 63, P. 2314—2320.

Полоксамеры как инструмент для улучшения биофармацевтических характеристик производного 1,2,4-тиадиазола

Доманина Е.Н.[1,2], Терехова И.В.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: domanina-kate@yandex.ru

Полоксамеры представляют собой триблок-сополимеры, которые образованы двумя гидрофильными полиэтиленоксидными блоками (PEO) и гидрофобным полипропиленоксидным блоком (PPO), расположенным в соответствии с химической структурой $(PEO)_x(PPO)_y(PEO)_x$. Гидрофобность PPO и высокая гидрофильность PEO придают блок-сополимерам амфифильные и поверхностно-активные свойства. Полимерные мицеллы способны солюбилизировать плохо растворимые в воде лекарственные соединения в гидрофобное ядро, в то время как гидрофильная оболочка обеспечивает защиту от взаимодействия с протеинами, что способствует более длительному действию лекарства и его стабильности. К настоящему времени известно применение триблок-сополимеров в тканевой инженерии, пищевом и фармацевтическом производстве. В связи с этим, изучение влияния структуры полоксамеров на их физико-химические свойства и способность к солюбилизации лекарств является практически значимым.

Данная работа посвящена решению проблемы повышения растворимости производного 1,2,4-тиадиазола, рассматриваемого как новое соединение, проявляющее активность в лечении нейродегенеративных заболеваний. С этой целью было исследовано влияние различных полоксамеров (F68, L64, F88, F127) на растворимость тиадиазола в буферных растворах (pH 1.2 и 7.4). На основе полученных экспериментальных данных были построены и проанализированы диаграммы растворимости, рассчитана солюбилизационная емкость полимеров. Изучено влияние строения полоксамеров на эффективность солюбилизации тиадиазола. Выявлено влияние полоксамеров на проницаемость тиадиазола через модельную клеточную мембрану. Обнаружена обратная зависимость между растворимостью и мембранной проницаемостью тиадиалоза в присутствии полоксамеров.

Получение 4-гидрокси-6-трифторметил-2-(3-метоксифенил)-1H-индола

Дробков А.В., Недоливко В.В.
Российский Государственный Университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, Россия
Email: aleksandrdrobkov@mail.ru

В ходе данной работы был синтезирован новый представитель соединений класса индолов, который был получен путем последовательных реакций нуклеофильного замещения нитрогруппы в производном 3,5-динитробензола, восстановлении нитрогруппы и кислотно-катализируемой циклизации образовавшегося в предыдущей стадии амина. (Схема 1).

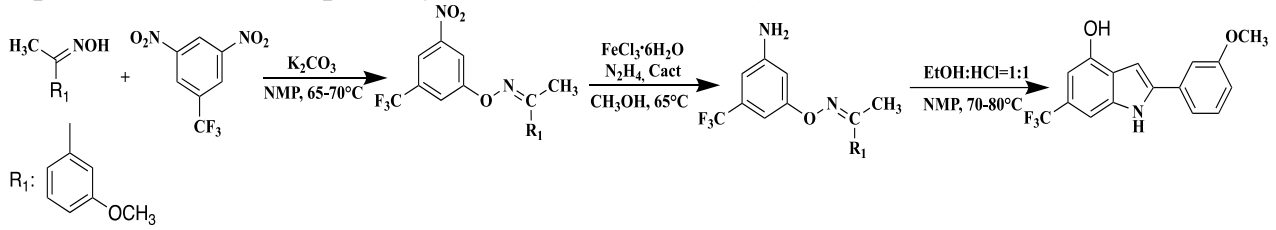


Схема 1. Получение 4-гидрокси-6-трифторметил-2-(3-метоксифенил)-1H-индола.

Интерес к химии индолов обусловлен перспективностью данного класса соединений. Индол и его производные широко используются в качестве промежуточных продуктов для синтеза лекарственных препаратов, красителей и пестицидов. Также, на основе подобного рода соединений был разработан противовирусный препарат, арбидол, оказывающий иммуномодулирующее и противогриппозное действие, специфически подавляя вирусы гриппа. Методика синтеза представителя данного класса соединений была разработана ранее [1] и представляет собой трехстадийный синтез.

На первой стадии осуществляется нуклеофильное замещение нитрогруппы в производном 1,3-динитробензола на оксим кетона в присутствии карбоната калия. Время реакции 8 часов, а выход продукта реакции составил 96%. Вторая стадия представляет собой восстановление нитрогруппы, в полученном на первой стадии кетоксиме, с образованием амина. Время реакции 5 часов, а выход продукта 90%. На третьей стадии была проведена кислотно-катализируемая циклизация, в результате которой был получен искомый индол. Время реакции 30 минут, а выход продукта на данной стадии составил 16%.

Таким образом, варьируя заместители в бензольном кольце мы можем синтезировать новые кетоксимы, которые являются промежуточными продуктами и в последующем используются для получения индолов, фунгицидная и противовирусная активность которых зависит от строения полученных нами ранее кетоксимов.

Список литературы

[1] Dutov M.D., Shevelev S.A., Koshelev V.N., Aleksanyan D.R., Serushkina O.V., Neverova O.D., Kolvina E.V., Bobrov E.S. // Mendeleev Communications. 2017. V. 27. P. 160-162.

Многокомпонентные кристаллы эмоксипина фармацевтического назначения

Дрозд К.В., Манин А.Н.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
E-mail: ksdrozd@yandex.ru

2-Этил-6-метил-3-гидроксипиридин (эмоксипин) – лекарственное средство, которое имеет широкий спектр фармакологической активности. Он обладает ангиопротекторным, антиагрегатным, антиоксидантным, антигипоксическим и мембраностабилизирующим действием. В виду того, что в чистой форме эмоксипин имеет крайне низкую растворимость, в фармацевтической индустрии он используется в виде соли с гидрохлоридом, либо с янтарной кислотой, растворимость которых в десятки раз выше.

Сегодня, стратегия повышения растворимости и биодоступности плохо растворимых лекарственных веществ за счет получения их солей с различными органическими противоионами все чаще становится альтернативой получению солей с ионами хлорида [1]. Например, получение солей с дикарбоновыми кислотами, которые считаются фармацевтически приемлемыми и потенциально менее вредными для желудочно-кишечного тракта по сравнению с гидрохлоридом [2].

В результате скрининга были получены три новые соли эмоксипина с алифатическими дикарбоновыми кислотами: малеиновой, малоновай и адипиновой, которые были исследованы как экспериментальными, так и теоретическими методами. Термический анализ новых солей эмоксипина показал, что значения энтальпий плавления солей количественно коррелирует со значениями рассчитанных энергий кристаллических решеток. Исследование растворимости солей в буферном растворе с pH 7.4 продемонстрировало 36-, 38- и 8-кратное повышение растворимости относительно исходного эмоксипина. В связи с этим мы можем рекомендовать эти соли для дальнейших биофармацевтических исследований и сравнения поведения солей in vivo.

Работа выполнена при поддержке РНФ №17-73-10351.

Список литературы

[1] Paulekuhn G.S., Dressman J.B., Saal C. J. // Med. Chem. 2007. V. 50. P. 6665-6672.
[2] Bansal A.K., Kumar L., Amin A. // Pharm. Technol. 3. 2008. http://www.pharmtech.com/salt-selection-drug-development.

Закономерности формирования свободного объема в полиуретанах на основе аминоэфиров борной кислоты

Дулмаев С.Э., Сазонов О.О., Давлетбаева А.Р., Коробкина А.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Казань, Россия
E-mail: impsble@gmail.com

Целью данного исследования явилась модификация гиперразветвленной макромолекулярной структуры аминоэфиров борной кислоты объемными пространственными элементами и исследование особенностей порообразования полиуретанов на их основе.

Для создания стерических затруднений и разделенных в пространстве ионных пар в составе АЭБК-ПЭГ предварительно были получены как бифункциональные, так и трехфункциональные аддукты (ЭМ), основанные на двух стадийном взаимодействии диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (эпоксидной смолы ЭД-20) с моноэтаноламином (МЭА)

Затем на основе АЭБК-ПЭГ и ЭМ были получены аминоэфиры борной кислоты (АЭБК-ЭМ), содержащие в одном из ответвлений ЭМ. Наличие значительных пространственных затруднений в АЭБК-ЭМ должно стать причиной разделения в пространстве аниона и протона.

Морфология поверхности образцов была изучена с использованием АСМ (рис. 1). Снимки АСМ подтверждают формирование пор в исследуемых полиуретанах. Наибольшие размеры пор достигаются для АЭБК-ЭМБ-ПУ.

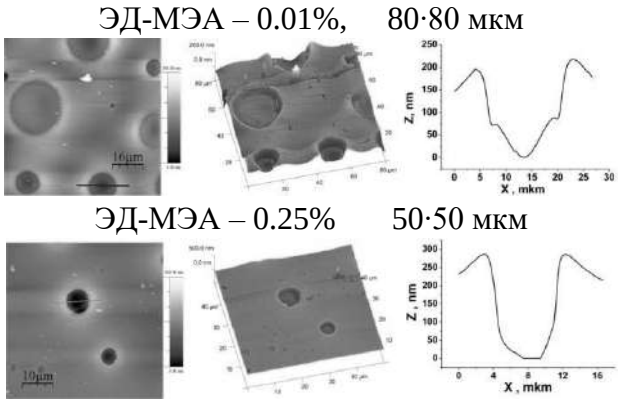


Рис. 1. АСМ–снимки поверхности образцов АЭБК-ЭМ-ПУ, полученных при различном содержании ЭМ.

Показано, что содержание аддукта оказывает значительное влияние на закономерности порообразования полиуретанов, получаемых с использованием АЭБК в качестве гидроксилсодержащего компонента.

Изучение пористой структуры полиуретанов на основе аминоэфиров борной кислоты

Дулмаев С.Э., Давлетбаева А.Р., Сазонов О.О., Низамов А.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: impsble@gmail.com

Перспективными в создании пористых полимерных пленочных материалов с регулируемым размером пор и заданным химическим строением их внутрненней полости оказались полиуретаны, получаемые на основе гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты кислоты (АЭБК).

При получении АЭБК в качестве центра ветвления используется триэтаноламин (ТЭА), а основным элементом построения АЭБК является борная кислота. В качестве гликолевой составляющей был использован полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ) с числом оксиэтиленовых звеньев - 9. Для создания пространственных затруднений в АЭБК на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и моноэтаноламина был получен аддукт (ЭМ), который вводился в процессе синтеза АЭБК-ЭМ. Полиуретановые пленочные материалы (АЭБК-ПУ и АЭБК-ЭМ-ПУ) получали путем взаимодействия гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты и ароматических полиизоцианатов.

Паропроницаемость полученных пленочных образцов полиуретанов (таблица) оказалась относительно высокой и зависит от содержания ЭМ. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что с течением времени значения паропроницаемости падают. Это может быть связано с конденсацией молекул воды внутри пор.

Таблица. Значения начальных и конечных значений паропроницаемости (грамм/м^2 за 24 часа) для АЭБК-ЭМ-ПУ, Т=20 ºС.

Содержание ЭМ, % масс	Начальное значение паропроницаемости	Конечное значение паропроницаемости
АЭБК-ЭМ-ПУ		
0	138	21
0,05	208	20
0,15	400	115
0,25	432	127
0,3	481	117
0,5	79	53
0,85	467	117
0,9	323	68
1	92	73

Тетракис-(дицианофенокси)фталоцианинаты d- элементов. Синтез и некоторые свойства

Ерзунов Д.А., Вашурин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: demon_erz@mail.ru

В настоящее время большой интерес привлекает исследование физико-химических свойств металлофталоцианинатов *d*-элементов с жесткими ароматическими заместителями по периферии. Связывается это, прежде всего, с возможным получением на основе данных соединений гибридных материалов, которые находят широкое применение в катализе [1]. Однако жесткое связывание периферии ограничивает гибкость молекулы, тем самым лишая ее возможности принимать более выгодное положение в пространстве, а также затрудняет подход субстрата и окислителя к центральному атому металла, что пагубно сказывается на каталитических свойствах этих материалов. В данном сообщении представлен один из возможных путей решения описываемой проблемы – получение металлофталоцианинатов различных *d*-элементов с пространственно подвижными заместителями по периферии. Синтез осуществляли темплатным способом с использованием 4,4'-(1,3-фениленбис(окси))- и 4,4'-(1,4-фениленбис(окси))- дифталонитрилов, в качестве прекурсоров и ацетатов соответствующих металлов (рис. 1). Очистку получаемых соединений проводили при помощи метода колоночной хроматографии.

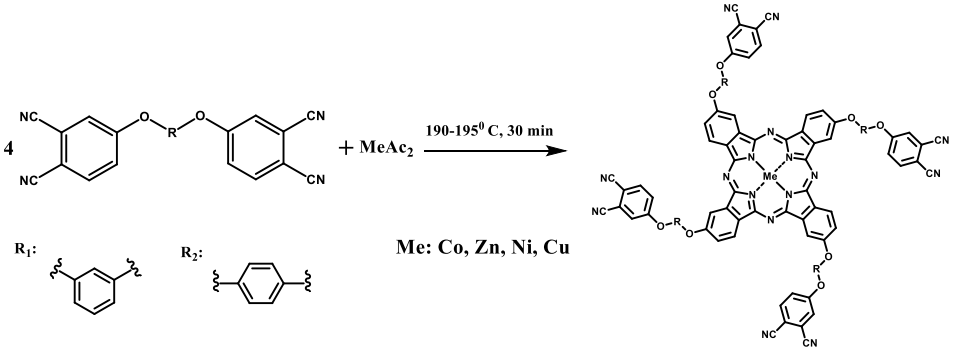


Рис. 1. Схема синтеза тетракис-(дицианофенокси)фталоцианинатов.

Для идентификации целевых металлофталоцианинатов использовали ряд физико-химических методов анализа – MALDI-TOF, спектроскопия ИК и ЯМР, элементный анализ. Также были изучены спектральные свойства полученных соединений в различных органических растворителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 17-73-20017.

Список литературы

[1] Aktas A., Acar I., Biyiklioglu Z., Saka E. T., Kantekin H. // Synthetic Metals. 2014. V. 198. P. 212-220.

Синтез мезо-мезо-связанного димера на основе полифосфорилпорфирината цинка

Жигилева Е.А.,[1] Енакиева Ю.Ю.,[2] Бессмертных-Лемён А.Г.,[3] Горбунова Ю.Г.,[2,4] Цивадзе А.Ю. [2,4]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[2] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

[3] *Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), Dijon Cedex, France*

[4] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

E-mail: katya.zhigileva@mail.ru

Мезо-мезо-связанные димеры порфиринов, обладающие уникальными оптическими свойствами, представляют большой интерес в качестве компонентов искусственных фотосинтетических систем [1]. Введение фосфорильных групп на периферию макрокольца может приводить к улучшению фотофизических характеристик материалов вследствие их уникальных координационных свойств. Ранее в нашей лаборатории был разработан эффективный метод введения фосфорильных групп в различные положения макрокольца порфиринов [2].

В данной работе с использованием реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура впервые синтезирован *мезо-мезо*-связанный порфиринат цинка **3**, содержащий шесть фосфорильных групп в различных положениях макрокольца (Рис. 1).

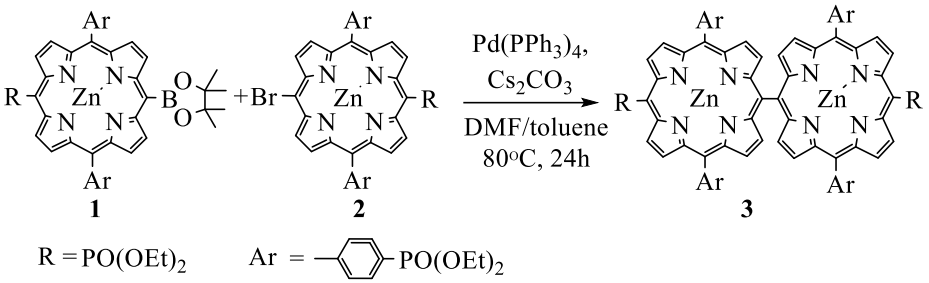


Рис. 1. Синтез *мезо-мезо*-связанного димера порфирината цинка.

Синтез был осуществлен в шесть стадий, продукты реакций которых были выделены в индивидуальном виде. Все целевые соединения были охарактеризованы методами ЯМР ^{1}H и ^{31}P, двумерной спектроскопии ЯМР ^{1}H,^{1}H-COSY, MALDI TOF масс-спектрометрии, ИК спектроскопии и ЭСП. Для свободного 10,20-ди(4-диэтоксифосфорилфенил)порфирина впервые удалось вырастить монокристаллы и расшифровать его структуру с помощью метода рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

[1] I. W. Hwang et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126(49). P. 16187–16198.

[2] Y. Y. Enakieva et al. // Org. Lett. 2009. V. 11(17). P. 3842–3845.

Сорбенты на основе сополимеров хитозана, крахмала и акриламида

Зейналова С.З., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sakina3@mail.ru

Создание биоразлогаемых материалов на основе синтетических и природных полимеров является одной из приоритетных задач современной химии. Хитозан [1] и крахмал – перспективные материалы для создания сорбентов. Они являются биодеградируемым, возобновляемым и доступным сырьём с хорошими сорбционными свойствами. В то время как полиакриламид – самый распространенный компонент современных синтетических сорбентов и суперабсорбентов с показателями влагопоглощение до 3000 г растворителя на 1 г полимера. Целью данной работы стало получение биодеградируемых сорбентов на основе хитозана, крахмала и акриламида и изучение их сорбционных способностей по отношению к ионам металлов.

Продукт синтеза получали методом ультразвуковой обработки, и он представляет собой вязкую непрозрачную жидкость в случае сополимера с 3% ХТЗ в 1,5% уксусной кислоте, а в случае 3% ХТЗ в 6% уксусной кислоте – трёхмерный гель. Это различие обусловлено разницей конформаций, в которых находится хитозан в растворе: спираль в 1,5% уксусной кислоте, клубок – в 6%. Сорбционные свойства полученных сополимеров были изучены на стоках гальванического производства (табл. 1).

Таблица 1. Сорбция ионов металлов из гальванических стоков.

Состав сополимера	m сух. сополимера	m стоков	Cr(3+), Cr(6+), мг/л	Zn(2+), мг/л	Fe(2+), Fe(3+), мг/л	Cu(2+), мг/л	Ni(2+), мг/л
Исходные стоки	-	20	13	0,15	1,6	0,3	1,21
ХТЗ:КР:ПАА (1:1:2)	0,366	20	6,24	0,12	0,27	0,13	0,78
ХТЗ:КР:ПАА (1:1:2)	0,73	20	4,25	0,11	0,12	0,08	0,09
3% ХТЗ в 1,5% УК	0,3	20	6,89	0,15	1,5	0.25	0,6

Полученные блок-сополимеры хитозана, крахмала и акриламида в перспективе могут быть использованы для создания селективных биоразлагаемых сорбентов.

Список литературы

[1] Филипова О.Е., Корчагина Е.В. Хитозан и его гидрофобные производные: получение и агрегация в разбавленных водных растворах // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2012. Т. 54. №7. С.1130-1152.

Диазиды ряда 2(5*H*)-фуранона в синтезе новых функциональных производных

Зиганшина А.А., Ильина Е.В., Потапова Л.Н., Сайгитбаталова Е.Ш., Курбангалиева А.Р.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: AliAZiganshina@kpfu.ru

Синтез и изучение реакционной способности химически и биологически активных многофункциональных гетероциклических соединений вызывает повышенный интерес химиков-синтетиков. Одними из наиболее универсальных и широко используемых субстратов в синтезе желаемых структур являются органические азиды, которые позволяют получать различные классы соединений, в том числе и с практически полезными свойствами. Данная работа выполнена в области синтеза и изучения химических превращений диазидопроизводных ряда 2(5*H*)-фуранона, которые являются привлекательными объектами в синтезе новых типов гетероциклических систем, несущих γ-лактонный фрагмент.

Из 5-гидрокси-3,4-дихлор-2(5*H*)-фуранона в условиях кислотного катализа синтезирована серия ди-, три- и тетрахлорпроизводных фуранонового ряда, которые в реакциях с избытком азида натрия превращены в новые диазидопроизводные с азидными группами в 4 положении лактонных циклов. Диазидопроизводные были вовлечены в реакцию Штаудингера, при их взаимодействии с трифенилфосфином получены соответствующие дииминофосфораны. В реакциях восстановления диазидов избытком хлорида олова (II) с хорошими выходами выделены диамины фуранонового ряда. Изучена реакционная способность диазидов фуранона по отношению к терминальным алкинам. В реакции [3+2]-циклоприсоединения 5-пропаргил-окси-3,4-дихлор-2(5*H*)-фуранона к диазидопроизводному, проведенной в водно-ацетонитрильной среде в присутствии иодида меди (I) и триэтиламина, выделено новое гетероциклическое соединение, содержащее четыре γ-лактонных цикла и два фрагмента 1,2,3-триазола. Строение всех новых синтезированных азот- и фосфорсодержащих производных ряда 2(5*H*)-фуранона доказано методами спектроскопии ИК и ЯМР, в отдельных случаях получены данные метода рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно–образовательных центров.

Некоторые аспекты взаимодействия в системе пектин-лидокаин

Зидиханова Л.Ф., Шуршина А.С.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: zidihanovaliliya@mail.ru

Обезболивание является одним из важнейших шагов на пути к выздоровлению. Наиболее широко применяемым видом анестезии является местная анестезия, которая направлена на устранение болевой чувствительности в определённой части тела. В настоящее время около 50% операций в хирургии выполняется под местной анестезией.

Однако, анестезия, например лидокаином, который является универсальным местноанестезирующим средством при поверхностном, инфильтрационном и проводниковом методах обезболивания, обеспечивает аналгезию только на период до 3 часов. Поэтому, как правило, при послеоперационной терапии требуется или их частая инъекция или постоянное внутривенное вливание.

Известен прием, позволяющий продлить время действия анестетика, который заключается в связывании его с полимерным носителем. В качестве полимерного носителя перспективным представляется использовать полисахариды, обладающие при этом собственной физиологической активностью. Одним из таких широко распространенных полисахаридов является пектин.

Исходя из структуры лидокаина и пектина можно предположить возможное между ними взаимодействие за счет, например водородных связей. Действительно, добавление к раствору лидокаина сравнимого количества раствора пектина (который при этой концентрации в УФ-спектре не поглощает), интенсивность пика поглощения лидокаина заметно уменьшается, а максимум поглощения сдвигается примерно на 2 нм, что свидетельствует об изменении энергии системы пектин-лидокаин, что связано с переходом системы в энергетически более выгодное состояние вследствие образования аддукта реакции.

Определение значений энергии связи в аддукте лидокаин-пектин, оцененной по сдвигу максимума поглощения в УФ-спектре, составляет порядка 10-15 кДж/моль. Небольшие значения величин энергий связи также позволяют предположить, что взаимодействие осуществляется посредством водородных связей.

Таким образом, в ходе выполнения работы было показано, что взаимодействие пектина с лидокаином происходит посредством образования водородных связей.

Высокоэффективные надмолекулярно организованные люминесцентные материалы на основе комплексов лантаноидов и ионной жидкости

Селиванова Н.М., Зимина М.В., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: marina-ls@list.ru

На сегодняшний день ионные жидкости являются оптимальными средами для излучения люминесцентных свойств и стабильности комплексов β-дикетонатов. Однако вопрос о том, как обеспечить введение комплексов лантаноидов в универсальные матрицы с ионными жидкостями все еще остается открытым. В работе предложен способ создания эффективных люминесцентных сред путем инкорпорирования комплекса тербия с 2,4-пентандионом: $[Tb(ACA)_4]$ в структуру лиотропной мезофазы на основе Pluronic P123 посредством использования ионной жидкости (IL): 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат ($[BMIM][PF_6]$).

Методом поляризационной оптической микроскопии исследовано фазовое поведение бинарных систем P123/IL, найдены концентрационные границы формирования лиотропных мезофаз. Полученные наноорганизованные среды использовались как молекулярные платформы для инкорпорирования комплекса $[Tb(ACA)_4IL]$. Отработана методика получения стабильных гомогенных организованных сред, в которых отсутствует кристаллизация комплекса. По данным ИК-спектроскопии изучены межмолекулярные взаимодействия в системах. Установлена определяющая роль водородных связей в формировании лиотропной системы ионная жидкость ($[BMIM][PF_6]$) - Pluronic P123, а также связи комплекса $[Tb(ACA)_4]$ с ($[BMIM][PF_6]$). Исследование спектрально-люминесцентных свойств синтезированного комплекса показало наличие интенсивной люминесценции характеризующейся наличием 4 пиков, соответствующих излучательным переходам иона TbIII. Сверхчувствительному переходу соответствует полоса с максимумом при длине волны 545 нм, что обуславливает наблюдаемое излучение в зеленой области спектра. Изучение кинетики люминесценции показало увеличение времени жизни в системе P123 /$[BMIM][Tb(ACA)_4]$ в сравнении с индивидуальным комплексом β-дикетоната тербия $[Tb(ACA)_4]$ на 79 %. Инкорпорирование комплекса β-дикетоната тербия в лиотропную жидкокристаллическую систему Pluronic P123/$[BMIM][PF_6]$ уменьшает безызлучательную дезактивацию возбужденных состояний, тем самым способствуя более эффективному переносу энергии. Таким образом представлен новый способ инкорпорирования комплексов β-дикетонатов в структуру лиотропной мезофазы. Полученные наноорганизованные среды обладают эффективной люминесценцией и значительным временем жизни.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00173.

Перспективы развития процессов облагораживания тяжёлого нефтяного сырья

Зырянова П.И., Стреляев А.Д., Кривцова К.Б.
Национальный исследовательский томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: strelyaev.artyom@gmail.com

По мере истощения запасов лёгких нефтей, возникает потребность вовлечения в переработку тяжёлого нефтяного сырья (высоковязкие тяжелые нефти, битуминозные пески, природные битумы), обладающего повышенными показателями плотности и вязкости. Тяжелое нефтяное сырьё (ТНС) это перспективный энергоресурс и источник лёгких фракций. Добыча и переработка тяжёлого сырья отягощается содержанием в нём высокомолекулярных компонентов – смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), вследствие чего возникает потребность в разработке новых и модернизации уже имеющихся процессов добычи и переработки нефти.

Одним из наиболее перспективных процессов облагораживания является паротепловое воздействие (ПТВ) на сырьё, которое позволяет получать жидкие продукты более высокого качества по сравнению с термическими процессами. За счет протекающих при ПТВ процессов происходит глубокая деструкция высокомолекулярных компонентов: параллельно идущие реакции гидрирования, термокрекинга и гидролиза позволяют многократно улучшить не только физико-химические, но и реологические свойства сырья [1]. Так, акватермолиз, проходящий при невысоких температурах и давлениях, является успешной альтернативой современным классическим процессам переработки ТНС, позволяя получать сырье с показателями плотности и вязкости на порядки более низкими, чем исходное сырье.

Термическому воздействию в присутствии воды подвергали прямогонный мазут, характеризующийся высоким содержанием САВ, которые в процессе ПТВ деструктурируются с увеличением выхода светлых дистиллятов. ПТВ проводили в автоклаве объёмом 13 см^3, в который загружались мазут и вода, продолжительность воздействия – 3,5 часа, температура – 375 °С (условия близкие к критическим).

Таблица 1. Вещественный состав образцов.

Образец	Плотность, кг/м^3	Вязкость, мм^2/с	Масла, % мас.	Смолы, % мас.	Асфальтены, % мас.
Исходный мазут	897.6	46.731	41.52	25.37	9.18
Мазут после ПТВ	882.7	27.839	57.85	11.12	17.74

Отмечено улучшение реологических характеристик (снижение плотности, вязкости), резкое снижение смол, и увеличение выхода масляной фракции.

Список литературы

[1] Arcelus-Arrillaga P. // Energy & Fuels. 2017. Vol. 31(5). P. 4571–4587.

Комплексы никотината меди (II) с амидами

Ибрагимова М.Р.
Институт общей и неорганической химии, Ташкент, Узбекистан
E-mail: mavluda@gmail.com

Важной проблемой химии координационных соединений на современном этапе её развития является исследование различных свойств препаратов, синтезированных из физиологически активных веществ – производных амидов и тиоамидов с ионами металлов, включающая синтез, изучение строения и свойств комплексных соединений. Амиды карбоновых кислот- ацетамид, карбамид, тиокарбамид и амид никотиновой кислоты в своём составе содержат донорные атомы и способствуют образованию координационных соединений с ионами металлов. Для синтеза координационных соединений в качестве комплексообразователя использовали никотинат меди (II) $Cu(Нк\text{-}H)_2{\cdot}0{,}5H_2O$, а в качестве лигандов использовали ацетамид (АА), карбамид (К), тиокарбамид (ТК) и амид никотиновой кислоты (АНК). Синтез смешанноамидных координационных соединений никотината Cu(II) проводили механохимическим способом. При этом смесь никотината меди, первый и второй амид в мольном соотношение 1:2:2 в течение 30 минут растирали в шаровой мельнице при комнатной температуре с рабочим телом. Объем мельницы 100 мл. Соединения составов $Cu(NC_5H_4COO)_2{\cdot}2CH_3CONH_2{\cdot}2CO(NH_2)_2{\cdot}H_2O$, $Cu(NC_5H_4COO)_2{\cdot}2CH_3CONH_2{\cdot}{\cdot}2NC_5H_4CONH_2$, $Cu(NC_5H_4COO)_2{\cdot}2CS(NH_2)_2{\cdot}2NC_5H_4CONH_2$, $Cu(NC_5H_4COO)_2{\cdot}{\cdot}2CO(NH_2)_2{\cdot}2NC_5H_4CONH_2$, $Cu(NC_5H_4COO)_2{\cdot}2CO(NH_2)_2{\cdot}2CS(NH_2)_2{\cdot}H_2O$, $Cu(NC_5H_4COO)_2{\cdot}2CH_3CONH_2{\cdot}2CS(NH_2)_2$ синтезированы этим методом в твердом состоянии. Количество меди в синтезированных соединениях определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре марки novAA 300 фирмы Analitik Jena AG (Германия). Азот, водород, углерод и серу определяли на элементном анализаторе EA-1108 фирмы Карло Эрба.

Для установления индивидуальности синтезированных комплексных соединений снимались рентгенограммы на рентгеновском дифрактометре «PanalyticalEmpyrean» оснащенной Cu трубкой (Kα1=1.5406Å). ИК-спектры поглощения записывали в области 400-4000 $см^{-1}$ на спектрометре ИК Фурье System-2000 фирмы «Perkin Elmer» с применением методики прессования образцов с KBr. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) регистрированы на приборе SHIMADZU-2400. Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей со скоростью 10 град/мин и навеской 0,1 г. на чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-100, ДТА-1/10, ДТГ-1/10. Держателем служил платиновый тигель с диаметром 7 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al_2O_3.

Квантовохимические расчеты молекул проведены в пакете программ HyperChem 8.07 полуэмпирическим методом PM3.

Синтез и сольватохромные свойства производных 2-(2-оксопиррол-3-илиден)малононитрила

Иевлев М.Ю., Миловидова А.Г., Беликов М.Ю.
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия
E-mail: hiliam@bk.ru

Органические соединения, обладающие интенсивной окраской, являются перспективными объектами для научных исследований. Помимо эстетической составляющей, такие красители и пигменты находят широкое применение в различных областях науки и техники.

Одной из групп соединений, привлекающей значительный исследовательский интерес, являются полисопряженные производные илиденмалононитрила: сильные электроноакцепторные свойства дицианометилиденовой группы обуславливают ее мощный хромофорный эффект, что придает глубокий и насыщенный цвет соединениям такого рода. Ранее нами было синтезировано несколько производных пиррола **1a-c**, содержащих дицианометилиденовый фрагмент в сопряжении с ароматическим заместителем [1].

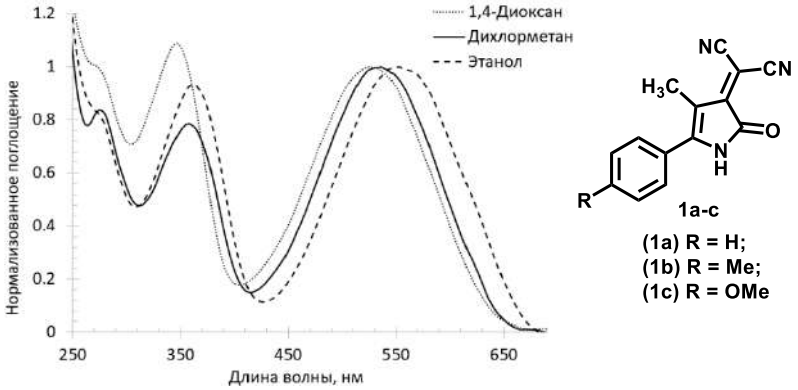


Рис. 1. Нормализованные спектры поглощения соединения **1c** в различных растворителях (0.02 ммоль/л).

Проведенные нами исследования показали, что данные соединения **1** обладают положительным сольватохромизмом – длинноволновые максимумы поглощения их растворов смещаются батохромно с увеличением полярности растворителя. Кроме того, замечена также чувствительность соединений **1** к кислотно-основным реагентам: при действии на раствор избытка морфолина происходит полное обесцвечивание, а при последующем добавлении соляной кислоты окраска полностью восстанавливается. Данный процесс может быть повторен неоднократно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20268 мол_а_вед.

Список литературы

[1] Беликов М.Ю., Иевлев М.Ю., Миловидова А.Г., Ершов О.В. // Журнал органической химии. 2017. Т. 53. С. 1565-1567.

Твердофазная термическая поликонденсация глутаминовой кислоты

Ионова А.[1], Васина Я.А.[2]
[1] *Школа №156 имени Б.И.Рябцева, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, Нижний Новгород, Россия*

Полиглутаминовая кислота (полиглу) – уникальное средство белого порошкообразного вида, которое прекрасно растворяется в воде и широко применяется в различных сферах жизни, таких как косметология, фармацевтика, садоводство, пищевая промышленность. Современная полиглутаминовая кислота добывается из японских соевых бобов натто. Относится к классу полипептидов и биополимеров. Полиглутаминовая кислота подразделяется на три вида. Высокомолекулярная (около 2000 kDa) и низкомолекулярная (около 1 kDa) полиглутаминовая кислота используются в косметологии и фармацевтике, как мощный гидратант, способный удержать воду в 5000 раз больше своего веса. Третий вид – сшитая полиглутаминовая кислота – применяется в сельскохозяйственной промышленности для удержания влаги.

Цель работы состояла в изучении возможности протекания твердофазной термической поликонденсации глутаминовой (Glu) кислоты с образованием полимерных продуктов в вакуумированной системе. При нагревании Glu происходит её превращение в 2-пирролидон-5-карбоновую (пироглутаминовую) кислоту (pyroGlu). Циклическая pyroGlu проявляет большую термическую стабильность по сравнению с Glu. Понизив температуру твердофазного термического превращения Glu до 170-210^{0}C можно полностью исключить терморазложение pyroGlu. ИК-спектр твердого продукта термического превращения Glu, образующегося через несколько часов после начала реакции при 175 ^{0}C, свидетельствует об исчезновении полос поглощения исходной Glu и появлении полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям амидной группы, которые характерны для полиглутаминовой кислоты (PGlu).

Таким образом, предложен альтернативный способ получения полиглутаминовой кислоты.

Список литературы

[1] Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Дрофа, 2010. 544с.
[2] Васина Я.А. Автореф.дис. «Исследование скорости и механизма твердофазного термического превращения L-a-аминокислот с карбоксильными, серу-, азотсодержащими заместителями». Канд.хим.наук. Нижний Новгород, 2013.

Синтез бисфенол-А-диглицидилметакрилата (БИС-ГМА) в условиях реально действующего производства

Исмаилова А.И.
Средняя школа №27, Дзержинск, Россия

К настоящему моменту во всех странах мира, в том числе и в России, композитные материалы пользуются большим спросом и часто применяются в области стоматологии, но на Российском рынке связующие материалы характеризуются большим дефицитом.

Цель работы заключалась в осуществлении синтеза БИС-ГМА, связующего для композиционного материала методом взаимодействия диглицедиловых эфиров дифенилолпропана (смеси эпоксидных смол типа ПЭО-95А и ПЭО-30А) с метакриловой кислотой в присутствии катализатора триэтиламина и ингибитора фенотиозина.

Синтез БИС-ГМА был проведен на предприятии ООО «Химтранзит» г. Дзержинск на основе метода взаимодействия диглицедиловых эфиров дифенилолпропана (смеси эпоксидных смол типа ПЭО-95А и ПЭО-30А) с метакриловой кислотой в присутствии катализатора триэтиламина и ингибитора фенотиозина.

В результате синтеза получен не загрязненный примесями БИС-ГМА, о чем говорит показатель его кислотного числа. По 1-ой пробе оно равно 3, по 2-ой 4, что соответствует требованиям ТУ. Также определена вязкость БИС-ГМА - $850 \times 10^6 м^2/с$, что соответствует требованиям ТУ. Предложенная методика синтеза БИС-ГМА применима для организации производства в промышленных масштабах (предприятие ООО «Химтранзит»).

Список литературы

[1] Композитные материалы. Механика и технология. Издательство "Техносфера", 2004.
[2] Справочник: Композиционные материалы под редакцией В. В. Васильева, 1990.

Получение и исследование свойств металл-полимерных мицелл

Калетина П.М.[1,2], Еделева М.В.[1]
[1]*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
E-mail: polich95@yandex.ru

Данная работа посвящена синтезу мицелл из блок-сополимеров и изучению их стабильности в различных условиях. Предполагается, что на их основе можно создать контейнер для адресной доставки лекарств, стабильный в кровотоке и способный открываться при попадании в раковую опухоль.

Для образования мицелл нами были получены блок-сополимеры, содержащие гидрофильный блок и гидрофобный блок. Для синтеза блок-сополимеров использовались две различные стратегии на основе метода радикальной полимеризацией контролируемой нитроксильными радикалами: (а) 1,2-радикальная реакция присоединения N-(2-метилпропил) -N- (1-диэтилфонсфоо-2,2-диметилпропил) -O- (2 -карбоксилпроп-2-ил) гидроксиламина (BlockBuilder, BB) к ПЭГ-диакрилату с последующим образованием диалкоксиамина на основе SG1, который использовался для инициирования сополимеризации стирола (Ст) и 4-винилпиридина (ВП); (б) последовательная полимеризация Ст с ВП и 4-ацетосистиролом (СтОАс) с последующим частичным гидролизом второго блока.

Гидрофобный блок полученных блок-сополимеров содержит ВП звенья, которые способны образовывать комплексы с ионами металлов. Это позволяет обратимо сшивать ядро мицелл. В качестве источника ионов цинка использовался комплекс $Zn(hfac)_2$, который имитирует лекарственные соединения на основе металлов. В работе [1] было показано, что $Zn(hfac)_2$повышает эффективность РКП за счет увеличения скорости инициации. Кроме этого, комплексообразование повышает стабильность мицелл при высоких концентрациях соли.

Для образования мицелл из полученных блок-сополимеров использовали метод «масло-в-воде». Для изучения стабильности получали мицеллы двух типов – обычные мицелл и мицеллы, сшитые с помощью ионов цинка. Как следует из ГПХ и ДРС, сшитые мицеллы демонстрируют повышенную стабильность в солевом растворе, которой является аналогом крови, и склонны к разложению в кислых условиях, которые имитируют внеклеточную среду опухолей. Все эти свойства делают такой вид мицелл перспективным для доставки лекарств и применение контролируемого высвобождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ№ 17-73-10101.

Список литературы

[1] Audran G., Bagryanskaya E., Bagryanskaya I., Edeleva M., Marque S.R.A., Parkhomenko D., Zhivetyeva S. // ChemistrySelect. 2017. V. 2. P. 3584–3593.

Синтез новых металлакарборанов рутения (II) с трифосфиновыми лигандами

Кальтенберг А.А., Гришин И.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail:a.a.kaltenberg@yandex.ru

Синтез и исследование металлакарборановых кластеров, в частности, рутения - актуальная задача химии координационных соединений, обусловленная как необычностью строения рассматриваемых комплексов, построенных за счет образования неклассических многоцентровых связей, так и широкими перспективами практического применения соединений в различных областях химии, катализа и медицины. К настоящему времени получен широкий спектр карборановых комплексов металлов с бидентантными лигандами [1], в то же время металлакарбораны, содержащие тридентантные лиганды не изучены. В данной работе представлен синтез первых карборановых кластеров рутения (II) с η^3-трифосфиновыми лигандами, осуществленный по схеме:

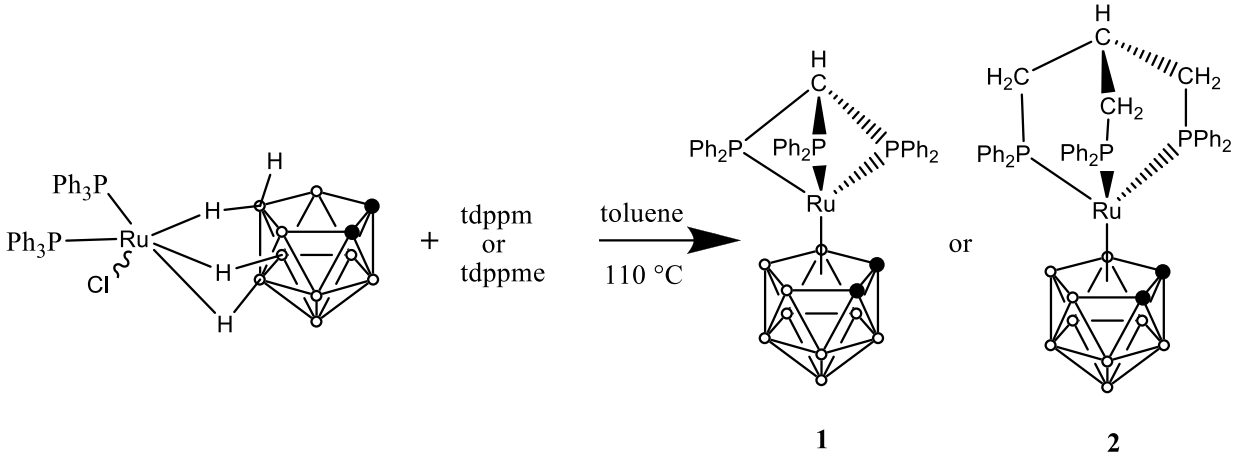


Схема 1

Показано, что взаимодействие известного *экзо-нидо*-5,6,10-[$RuCl(PPh_3)_2$]-5,6,10-(μ-H)$_3$-10-H-7,8-$C_2B_9H_8$ с трис-(дифенилфосфино)-метаном (tdppm) или трис-(дифенилфосфинометил)этаном (tdppme) в среде толуола приводит к образованию новых соединений с выходами 57,1 и 78,0% соответственно. Полученные комплексы выделены в виде ярко-желтых кристаллических веществ. Чистота продуктов **1**, **2** подтверждена методом ВЭЖХ. Строение было подтверждено методами спектроскопии ЯМР на ядрах водорода и фосфора, ИК-спектроскопии, времяпролетной масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 18-73-10092).

Список литературы

[1] Чередилин Д.Н., Балагурова Е.В., Годовиков И.А., Солодовников С.П., Чижевский И.Т. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. №11 С. 2455-2459.

Новый метод синтеза 3-фосфорилированых 5-, 6-замещенных [1, 3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов

Каскевич К.И., Егоров Д.М., Догадина А.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kaskevich-ksenia@yandex.ru

С точки зрения органической химии тиоурацилы являются интересными соединениями для изучения, так как доступны и обладают широкой возможностью к дальнейшей модификации, а так же некоторые представители данной группы проявляют высокую биологическую активность и применяются в качестве лекарственных препаратов, например, антитиреоидные средства. Однако одной из проблем данного класса соединений является их низкая растворимость, для решения этой задачи в структуру тиоурацила, может быть, введен фосфонатный фрагмент, который способен повышать растворимость, а также может расширить спектр проявляемых видов биологической активности.

Ранее нами было установлено, что взаимодействие хлорэтинфосфонатов с 5-, 6-замещенными тиоурацилами (рис. 1) протекает регио- и хемоселективно в мягких условиях и приводит к образованию продуктов бициклической структуры. Реакция начинается с первичной нуклеофильной атаки по атому серы, а затем происходит циклизация по одному из пиримидиновому азоту.

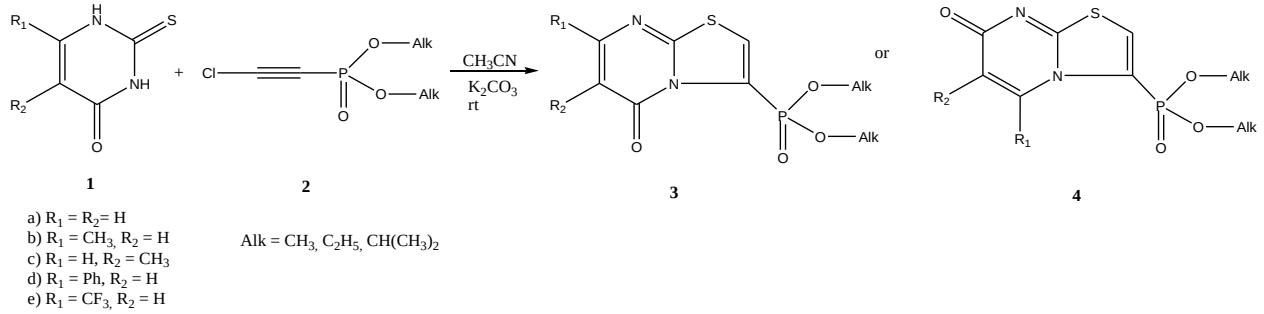


Рис. 1. Схема синтеза.

В ходе экспериментальной части было установлено, что наличие заместителя в 5- или 6-положении тиоурацила значительно влияет на скорость реакции и структуру конечного продукта. Незамещенный тиоурацил реагировал при комнатной температуре с хлорэтинфосфонатом в течение нескольких дней, где циклизация проходила по атому азота в положении 1. Замещенные тиоурацилы реагировали за 3-5 часов, а циклизация проходила по атому азота в 3 положении.

Структура полученных соединений установлена по данным спектроскопии ЯМР на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, ^{15}N, масс-спектрометрии высокого разрешения, а также однозначно подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00430-«мол_а»).

Синтез органических гибридов и их флокулирующие свойства

Кашина Е.С., Занина И.О., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: shabrova.93@mail.ru

Возрастающие требования к экологической безопасности, развитие микробиологии и биотехнологии определяют высокий интерес к использованию природных полимеров в качестве биосорбентов, флокулянтов и деэмульгаторов в технологиях водоподготовки и переработки сточных вод. В связи с этим исследования направленные на разработку новых продуктов на основе полимеров природного происхождения являются актуальными и позволят не только устранить недостатки синтетических полимеров, но и более рационально использовать возобновляемые биоресурсы и биоотходы.

В режиме свободного оседания проведен сравнительный анализ концентрации и флокулирующего поведения природных и синтетического полимеров и органических гибридов на их основе на процесс седиментации модельной дисперсной системы – суспензии $Mg(OH)_2$ в водной и водно-солевой (NaCl) средах. Флокуляция изучена на суспензии гидроксида магния со средним радиусом частиц $\bar{R} = 27 \cdot 10^{-6}$ м, $\xi = -9$ мВ и с плотностью $\rho = 1{,}89 \cdot 10^3$ кг/м^3. В качестве индивидуальных полимерных добавок использовали пектин ($M = 0{,}4 \cdot 10^5$ и $\beta = 10$ мол. %), крахмал ($M = 0{,}2 \cdot 10^5$ и $\beta = 12$ мол. %) и статистический сополимер акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата ($M = 38 \cdot 10^5$ и $\beta = 4$ мол. %). Органические гибриды были получены смешением водных растворов катионного сополимера акриламида и природных полисахаридов – пектина и крахмала при комнатных условиях без проведения полимеризации в оптимальных соотношениях 1:3; 1:1 и 3:1. Установлено влияние добавок природных полисахаридов и катионного сополимера акриламида на процесс осаждения суспензии $Mg(OH)_2$ в водной и водно-солевой средах. Для крахмала при низких концентрациях отмечен эффект стабилизации, обусловленный якорным механизмом флокуляции. По данным седиментационного анализа в системах с участием гибридных образцов наблюдалось увеличение флокулирующей способности по сравнению с индивидуальными полимерами. Установлено различие по флокулирующим показателям органических гибридов в водной и водно-солевой средах, обусловленное влиянием ионов электролита Na^+ и Cl^- на электроповерхностные свойства частиц суспензии гидроксида магния.

Синтезированные органические гибриды могут быть использованы для оптимизации технологии направленного регулирования седиментационной устойчивости сложных, многокомпонентных дисперсных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00099).

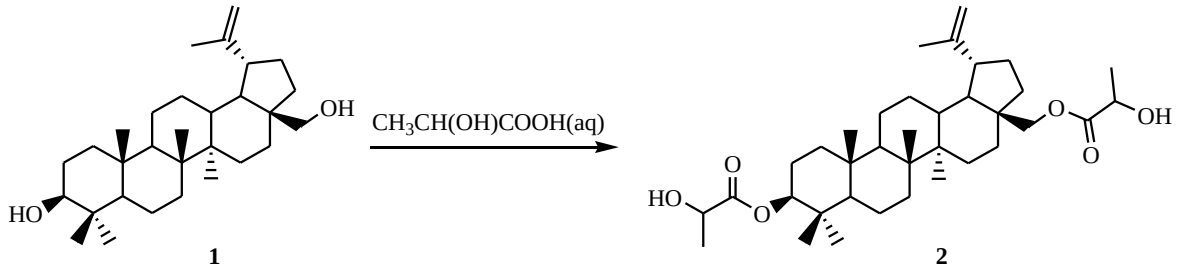
Получение 3,28-дилактата бетулина

Кимбаев К.М.-Ж., Мамаева Е.А.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: kaysar123@mail.ru

Тритерпеноиды лупанового ряда (бетулин, бетулоновая и бетулиновая кислоты) представляют важный класс природных биологически активных соединений, имеющих комплекс полезных свойств [1].

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области трансформации бетулина и его производных с целью получения новых фармакоактивных молекул [2], в том числе – О-ацильных производных бетулина.Не смотря на большое количество синтезов по этерификации бетулина, в литературе отсутствуют примеры получения лактатов бетулина – сложных эфиров бетулина и молочной кислоты. Это связано с тем, что последняя при нагревании склонна к полимеризации. На основе молочной кислоты получают полилактид, который занимает существенную долю рынка биоразлагаемых полимеров.

Целью настоящей работы являются поиск и разработка удобного метода получения бетулинового эфира молочной кислоты. Нами было установлено, что бетулин **1** с избытком молочной кислоты при нагревании в течение 4 часов в открытом сосуде образует 3,28-дилактат бетулина **2** с выходом 60%.



Структура впервые синтезированного соединения **2** доказана с привлечением физико-химических методов анализа: ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК-спектроскопии, а также – с использованием ТСХ.

Таким образом, впервые на основе реакции бетулина с молочной кислотой разработана простая методика получения 3,28-дилактата бетулина, перспективного для исследования его биологической активности и для применения в качестве компонента в составе биоразлагаемых полимеров.

Список литературы

[1] Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 1-30.
[2] Лаев С.С., Салахутдинов Н.Ф. Препаративная химия терпеноидов. в 5 ч. Ч. 3. Новосибирск: Академиздат, 2016. С. 23-179.

Исследование фенилирования метилакрилата метакрилатом тетрафенилсурьмы в присутствии ацетата палладия

Кипелкин Е.И.[1], Малеева А.И.[2], Гущин А.В.[2]
[1]*Научное объединение «Школа юного исследователя» Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

В настоящее время металлоорганические соединения все больше используются в органическом синтезе. Так, органические производные сурьмы хорошо зарекомендовали себя в качестве арилирующих реагентов, способных в мягких условиях конструировать сложные молекулы. Арильные производные сурьмы являются менее токсичными и более удобными в обращении веществами (твердые, устойчивые по отношению к кислороду и влаге), по с равнению с ранее использующимися металлоорганических соединений Hg, Pb, Tl и др. Эти свойства позволяют использовать их в синтезе биологически активных субстанций. Целью работы являлось изучение возможности использования метакрилата тетрафенилсурьмы в реакции С-фенилирования метилакрилата (МА) в условиях палладиевого катализа. В качестве катализатора выбран ацетат палладия(II), который обладает высокой активностью в подобных процессах.

Фенилирование проводилось по методике [1], применявшейся ранее для аналогичных галогенидов тетрафенилсурьмы по схеме:

$$Ph_4SbO_2CC(CH_3){=}CH_2 + CH_2{=}CHCOOMe \xrightarrow[50^0C,\ MeCN]{Pd(OAc)_2} PhCH{=}COOMe + Ph_2 + PhH$$

Реакцию С-фенилирования метилакрилата проводили при мольном соотношении реагентов МОС:МА:$Pd(OAc)_2$=1:3:0.04. В ампулу на 50 мл помещали 5 ммоль $Ph_4SbO_2CC(CH_3){=}CH_2$, приливали 1,5 ммоль метилакрилата, а затем раствор $Pd(OAc)_2$ (0,02 ммоль) в 4 мл ацетонитрила. Ампулу запаивали и нагревали при 50°С в течение 6 часов. После окончания реакции ампулу вскрывали и при комнатной температуре отконденсировали растворитель в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. К твердому остатку в колбе приливали элюент (гексан : этилацетат = 4 : 1). Полученную смесь пропускали через колонку с силикагелем для освобождения от неорганических продуктов. Из полученного фильтрата отгоняли растворитель и остаток анализировали с помощью метода ЯМР.

Таким образом, установлена возможность использования метакрилата тетрафенилсурьмы в в реакции С-фенилирования метилакрилата.

Список литературы

[1] Moiseev D.V., Morugova V.A., Gushchin A.V., Shavirin A.S., Kursky Y. A., Dodonov V.A. // JOMC. 2004. V. 689. P. 731-737.
[2] Грунова Е.В., Фаерман В.И., Гущин А.В., Моисеев Д.В., Моругова В.А., Додонов В.А. // Весник ННГУ. Серия «Химия». 2004. Т. 1. № 4. С. 1-3.

Кремнийорганические полимеры с лестничной структурой

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

В последнее время возрастает интерес к новым материалам, обладающим специальными химическими, механическими или физическими свойствами. В связи с этим, наблюдается увеличение потребности в элементорганических гибридных полимерных материалах для широкого практического применения.

Полиорганосилсесквиоксаны являются интересным классом трехмерных органо-неорганических гибридных полимеров. Такие полимеры обладают исключительной термической стабильностью и показывают стойкость к окислению даже при температуре более 500 °С. Они не взаимодействуют с медью, алюминием, железом, сталью и другими металлами даже в течение длительного времени и при 100—1500 ºС.

Предложенный способ получения полиметилсилсесквиоксана включает несколько стадий: гидролиз метилтрихлорсилана, конденсация продуктов гидролиза, затем продукты гидролиза подвергают этерификации бутиловым спиртом, потом конечный продукт сушат для удаления воды и летучих компонентов, подвергая нагреву до 80°С. В качестве катализатора выступает уксусная кислота. Реакции гидролиза и конденсации могут протекать в течение 10 ч или более.

Полимерные лестничные силсесквиоксаны могут применяться в электронных и оптических приборах, в качестве жидких кристаллов, в мембранах. Гибридные молекулы силсесквиоксанов состоят из внутреннего неорганического каркаса $(SiO1.5)x$. Внедрение таких молекул в полимерный материал улучшает его механические свойства, повышают температуры стеклования и разрушения.

Полисилсесквиоксаны могут быть использованы в виде различных изолирующих и герметизирующих паст и высокотемпературных лаков [1].

Возможно применение органосилсесквиоксанов в стоматологической промышленности. Например, при гидролизе смеси 3,3,3-трифторпропилтриметоксисилана и метилтриэтоксисилана в водноэтанольной смеси в присутствии соляной кислоты, образуется полисилсесквиоксан, который является фотоотверждаемым, который можно использовать в качестве светочувствительного материала [2].

Список литературы

[1] Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) – Containing Nanohybrid Polymers / Pielichowski K. [et al.]. Adv. Polym. Sci. 2006. V. 201. P. 225 – 296.
[2] Kawakami Y. Structural control and functionalization of oligomeric silsesquioxanes // Reactive & Functional Polymers. 2017. V. 67. P. 1137 – 1147.

Изучение каталитической активности систем на основе производных фенотиазина и феноксазина в условиях фотоконтролируемой радикальной полимеризации метакриловых мономеров

Князева Н.А., Гришин И.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: knyaseva2012@yandex.ru

Синтез высокомолекулярных соединений методом фотоконтролируемой полимеризации с переносом атома (Metal – Free ATRP), основанном на применении органических катализаторов взамен более привычных для процесса ATRP соединений переходных металлов, является перспективным направлением современной синтетической химии полимеров. Достоинством метода является отсутствие остатков металла в составе полимера, что позволяет применять получаемые продукты в электронике и медицине.

Данная работа посвящена изучению процессов полимеризации метакриловых мономеров в условиях Metal – Free ATRP с использованием производных фенотиазина [1] и феноксазина [2] в качестве органических катализаторов. Для их синтеза были проведены реакции арилирования исходных веществ в присутствии соединений палладия в качестве катализаторов по схеме 1.

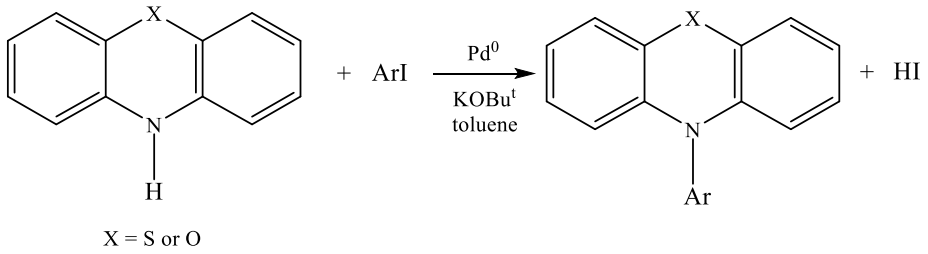


Схема 1

Полимеризацию проводили в дегазированных ампулах. Облучение УФ-светом осуществлялось с использованием источников излучения с длинами волн ~ 360 и ~ 400 нм в течение 4 - 20 часов. Проведенные исследования показали возможность протекания процесса полимеризации широкого круга мономеров в указанных условиях. Протекание полимеризации сопровождается ростом молекулярной массы в соответствии с механизмом Metal – Free ATRP. Исследовано влияние длины волны излучения на скорость полимеризации и полидисперсность образцов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 18-73-10092).

Список литературы

[1] N.J. Treat, B.P. Fors, J.W. Kramer, M. Christianson, C.Y. Chiu, J.R. de Alaniz, C.J. Hawker // ACS Macro Lett. 2014. V. 3(6). P. 580-720.
[2] R.M. Pearson, C.H. Lim, B.G. McCarthy, C.B. Musgrave, G.M. Miyake // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138(35). P. 138-145.

Растворимость ионогенных сополимеров в зависимости от pH среды

Коваленко Д.А., Жукова Л.Ю., Шумилова Е.В., Комин А.В.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: rusay888@mail.ru

В последнее время значительно возрос интерес к карбоксилсодержащим сополимерам в связи с возможностью их использования в фармацевтической промышленности. Основным преимуществом водорастворимых полимеров является, то что они составляют основу пленочной оболочки твердых лекарственных форм Изменение количества карбоксильных групп в составе макромолекулы позволяет регулировать процесс распадаемости пленочной оболочки твердой лекарственной формы в различных отделах пищеварительного тракта. [1]. В настоящее время для создания пленочных покрытий применяются амфифильные сополимеры неионогенного строения на основе полиэтиленоксида (ПЭО), полипропиленоксида (ППО), и ионогенного строения на основе акриловой и метакриловой кислот. Последние получают многостадийными и трудоемкими методами, в частности, сополимеризацией трет - бутиловых эфиров соответствующих кислот с последующим гидролизом [2]. Предлагаемые методы в технологическом плане являются трудноосуществимыми и требуют дорогостоящих продуктов. Поэтому, целью настоящей работы является изучение влияния pH водной среды на растворимость нового синтетического карбоксилсодержащего сополимера с содержанием кислотных групп 43%.

Растворимость полимеров содержащих ионогенные группы зависит от температуры, молекулярной массы, а также от pH и количества этих групп в сополимере в случае растворения в водных средах. Например, увеличение карбоксильных групп в сополимере и уменьшение гидрофобных фрагментов приводит к лучшей растворимости и меньшему значению pH водной среды. Растворимость проводили с определенным значением pH, которое поддерживалось с помощью гидроксида калия. Растворимость в нейтральной среде составляет 8%, а при pH, равном 8,7 достигает 100%. Полученные новые карбоксилсодержашие сополимеры являются pH чувствительными. Т.к. данные сополимеры полностью переходят в раствор при pH больше 8 это дает возможность использования их в качестве потенциальных компонентов кишечнорастворимых оболочек твердых лекарственных форм для адресной доставки лекарственных средств в отдел толстого кишечника [3].

Список литературы

[1] Галаев И.Ю. // Умные полимеры в биотехнологии, медицине. 1995. С. 505–524.
[2] Булгакова С.А., Жукова О.В. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 4. С. 58-62.
[3] Смирнова В.М. // Физиология человека. 2002. 608 с.

Получение сополимера коллагена и бутилакрилата с использованием различных инициаторов

Козина М.А.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kozinamarina1@yandex.ru

В настоящее время одной из проблем переработки рыбного сырья является образование большого количества отходов, от 30% до 70%, являющихся потенциальным источником минералов, жиров и ценных белков [1]. Отсутствие доступных технологий их переработки сегодня приводит к потере данного вида сырья и загрязнению окружающей среды. Кроме того, сейчас большое внимание уделяется созданию материалов с рыбным коллагеном, который имеет целый ряд преимуществ по сравнению с аналогом животного происхождения: в первую очередь, это большее структурное сходство с коллагеном человека, обеспечивающее более высокий уровень биосовместимости [2]. В связи с этим представляет интерес получение коллагенсодержащих сополимеров. В данной работе получали сополимер коллагена с бутилакрилатом, используя разные инициаторы, изучали свойства образцов современными методами анализа: элементным анализом, ГПХ-анализом, гравимерическим. Для определения концентрации коллагена в образце использовали градуировочный график, построенный с применением гравиметрического контроля (рис. 1). Концентрацию коллагена также определяли по концентрации оксипролина в исследуемом образце. Наряду с этим определяли молекулярно-массовые характеристики коллагена и коллагенсодержащих сополимеров.

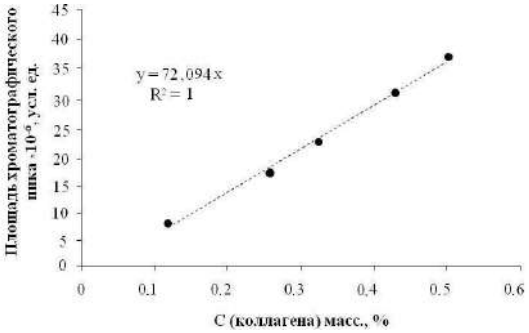


Рис. 1. Градуировочный график для определения концентрации коллагена методом гель-проникающей хроматографии.

В данной работе опирались на запатентованную методику получения исходного коллагена. (Патент №2567171).

Список литературы

[1] Землякова Е.С., Мезенова О.Б. Биологически активные композиции остеотропного и хондропротекторного действия на основе вторичного сырья гидробионтов // Калининград: КГТУ. 2011. 169 с.
[2] Воробьев В.И. Использование рыбного коллагена и продуктов его гидролиза // Известия КГТУ. 2008. №13. С. 55-58.

Сравнение молекулярно-массовых характеристик пектина, полученного разными способами

Козина Т.А., Коршунова В.А., Семенычева Л.Л.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kozina.tanya.t98@gmail.com

Пектины являются биологически активными полимерами, которые широко используются в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве.

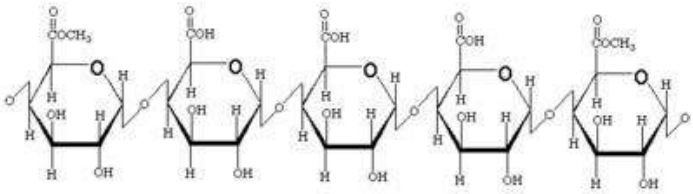


Рис. 1. Структурная формула пектиновых веществ.

Карбоксильная группа D-галактуроновой кислоты способна образовывать соли с ионами металлов. Способность пектинов к адсорбции и выведению токсичных веществ, радионуклидов, тяжёлых металлов привела к большому интересу научного мира к этим веществам в качестве медицинских препаратов.

Нам была поставлена задача найти оптимальный способ выделения пектина из доступных растений с необходимым набором характеристик с возможностью дальнейшего внедрения его в промышленное производство.

Пектин получали из свеклы и яблок гидролизом различных кислот и сравнивали его с промышленным «Унипектин PG DS». Одной из важнейших характеристик пектина как биополимера является средняя молекулярная масса и полидисперсность (рис. 2).

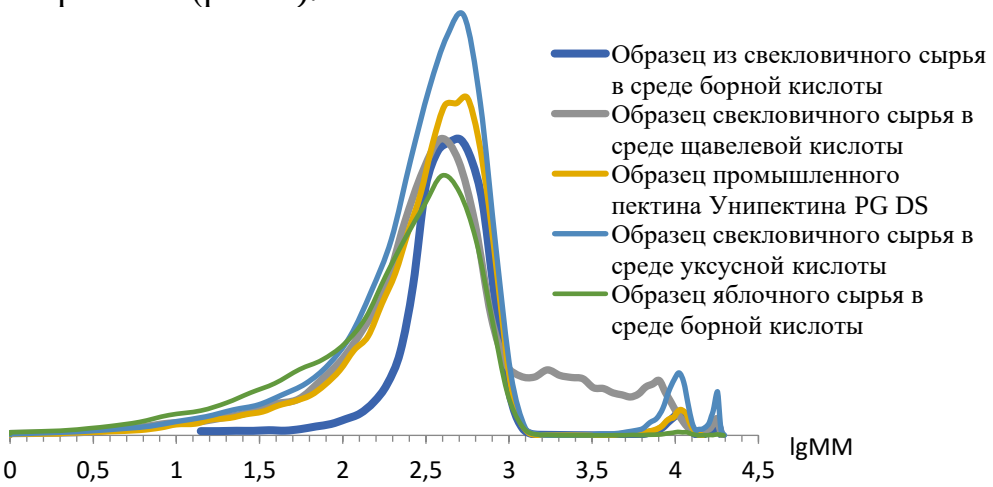


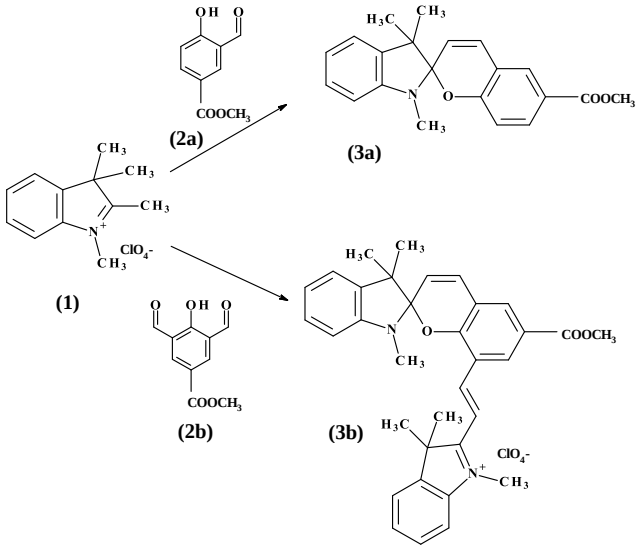
Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения для пектинов, выделенных разными способами из разных продуктов.

Из представленного графика видно, что распределение молекулярных масс наших образцов близко к значениям промышленного образца и почти не зависит от способа получения пектина.

Новый спиропиран с катионным заместителем в 2Н-хроменовом фрагменте

Козленко А.С.[1], Пугачев А.Д.[1], Лукьянова М.Б.[1], Лукьянов Б.С.[1,2]
[1]НИИ Физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия
[2] Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: lab.811@sfedu.ru

Спиропираны являются перспективным классом органических фотохромных соединений, которые могут найти применение в медицине, биологии, экологии и технике[1]. Ранее было установлено, что введение в 2Н-хроменовую часть катионного фрагмента вызывает батохромный сдвиг максимума поглощения открытой формы соединений что важно для создания элементов молекулярной электроники[2], а также молекулярных магнетиков [3]. Соединения **(3a)** и **(3b)** были синтезированы путем конденсации соответствующих гидроксиароматических альдегидов с перхлоратом 1,2,3,3-тетраметилиндолия в изопропаноле в присутствии органического основания.



Согласно результатам спектрально-кинетических исследований, длина волны максимума поглощения открытой формы соединений составила 570 нм. и 642 нм. соответственно. Кроме того, следует отметить, что открытая форма соединения **(3b)** оказалась намного стабильнее, что обусловлено стерическим фактором. Соединение **(3b)** термически обесцвечивается не полностью. Время жизни открытой формы **(3a)** составляет 17.13 с.

Список литературы

[1] Klajn R. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43(1). P. 148–184.
[2] Lukyanova M.B., Tkachev V.V., Lukyanov B.S., Pugachev A.D., Ozhogin I.V., Komissarova O.A., Aldoshin S.M., Minkin V.I. // Journal of Structural Chemistry. 2018. V 59. Issue 3. P. 565-570.
[3] Sergey M. Aldoshin, Nataliya A. Sanina// Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85(11). P. 1185–1197.

Особенности реакционной способности гидрида алюминия с дианионным аценафтен-1,2-дииминовым лигандом

Копцева Т.С., Соколов В.Г.
Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Нижний Новгород Россия
E-mail: ezhillo@mail.ru

Гидриды алюминия с N,N-бидентатными лигандами вызывают значительный интерес как с точки зрения их практического применения, так и фундаментальных исследований.

В 2017 году нами был получен ряд гидридов алюминия с редокс-активным аценафтен-1,2-дииминовым лигандом (dpp-bian). Одним из полученных комплексов является соединение [(dpp-bian)Al(H)THF] (**1**), реакционная способность которого несколько отличается от изученного ранее гидрида [(dpp-bian)Al(H)$_2$Li(THF)$_3$] (**2**) [1]. Так производное **1**, аналогично комплексу **2** восстанавливает ненасыщенные соединения, содержащие C=X фрагмент, что подтверждается реакцией **1** с DCC (1,3-дициклогексилкарбодиимид). Продуктом является комплекс [(dpp-bian)Al(H)(CyNC(H)NCy)] (**3**). Однако, с кислым субстратом, таким как 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол **1** реагирует по связи Al–N, подобно бис(имино)пиридиновым гидридам алюминия, что говорит о более высокой основности этой связи по сравнению со связью Al–H. В результате образуется амино-амидный комплекс состава [(dpp-bianH)Al(H)(OC$_6$H$_2$-2,6-*t*Bu$_2$-4-Me)] (**4**). В реакции с имидазол-2-илиденом происходит лишь замена молекулы координационного растворителя на карбен и образование соединения [(dpp-bian)AlH(*i*Pr$_2$Im^{Me})] (**5**).

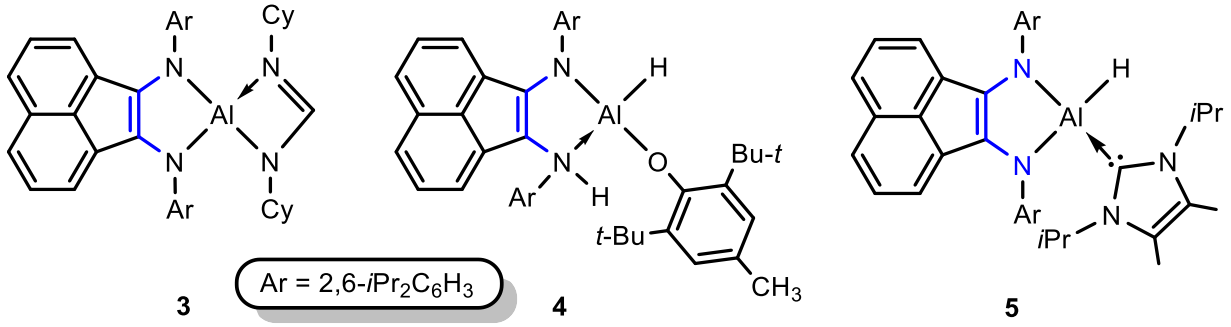


Рис. 1. Строение соединений **3-5.**

Все полученные комплексы выделены в виде неустойчивых в отношении кислорода и влаги воздуха кристаллических веществ, охарактеризованы ИК- и ЯМР^{1}H-спектроскопией. Молекулярные структуры соединений **1-3** и **5** установлены методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена в рамках госзадания.

Список литературы

[1] В. Г. Соколов, Т. С. Копцева, М. В. Москалев, А. В. Пискунов, М. А. Самсонов, И. Л. Федюшкин. // Изв. АН. Сер. Хим. 2017. Т. 9. С. 1569–1579.

Морозостойкость литьевых полиуретанов

Корепанова Е.Н.[1], Шарипова А.Г.[2], Корнев В.И.[1]
[1]*Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия*
[2]*ООО НПФ «Полипласт», Ижевск, Россия*
E-mail: koriepanova987@gmail.com

Области применения изделий из полиуретановых эластомеров определяются уникальным комплексом физико-химических свойств, они служат гораздо дольше, чем их аналоги из любых других материалов, они прочны, износостойки.

Согласно литературным данным, использование традиционных полиэфиров, диизоцианатов и отвердителей путем варьирования их соотношения позволяет достигнуть температуры стеклования порядка -30ºС. Поэтому весьма актуальным является поиск оптимальных рецептур полиуретанового материала с высоким комплексом эксплуатационных характеристик, стойкого к действию пониженных температур.

Объектами исследования служили литьевые полиуретаны на основе простых полиэфиров импортного полиокситетраметиленглиголя (ПТМГ) и полиоксипропиленгликоля (ППГ) отечественного производства с различными молекулярными массами и их смеси. В качестве диизоцианатной составляющей использовали 2,4-толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ), смесь 2,4- и 2,6-ТДИ в соотношении 80:20 соответственно (ТДИ 80/20) и 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ). Полученные системы отверждали ароматическим диамином отечественного производства Диамин-304 и гидроксилсодержащим 1,4-бутандиолом.

Как показали проведенные исследования, увеличение массы простого полиэфира от 1000 до 2000 г/моль приводит к увеличению гибкости полиэфирных звеньев и, как следствие, к смещению $T_{ст}$ в область более низких температур (от -30 до -60ºС соответственно). Также была предпринята попытка синтеза полиуретанов с частичной заменой дорогостоящего импортного ПТМГ на отечественный ППГ без существенного изменения физико-механических показателей и стойкости к отрицательным температурам.

В ряду 2,4-ТДИ, ТДИ 80/20 и МДИ увеличивается степень ассоциации жестких блоков, что сопровождается увеличением густоты поперечного сшивания. Увеличение плотности упаковки и содержания водородных связей в структуре полиуретана приводит к росту $T_{ст}$.

Таким образом, на данный момент, путем изменения молекулярной массы полиэфира и природы диизоцианата разработана формула морозостойкого полиуретана, который сохраняет свою работоспособность при температуре до -60ºС.

Результаты работ легли в основу производства морозостойких дисков и манжет, применяемых в нефтяной промышленности.

Исследование закономерностей гомополимеризации N,N-[3-(диалкиламино)алкил](мет)акриламидов

Коротаев М.С.[1], Садиков А.Ю.[1,2], Зарубина И.С.[1], Сесина Н.А.[1]
[1]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (Дзержинский филиал), Дзержинск, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: kor.mix.2033@yandex.ru

При полимеризации амидов наблюдаются эффекты, не подчиняющиеся законам классической радикальной полимеризации. Данные эффекты в основном связаны с образованием различного типа предреакционных ассоциатов. Варьируя исходную концентрацию мономеров, можно исследовать влияние образовавшихся ассоциатов на скорость полимеризации.

Целью данной работы стало исследование концентрационных эффектов при гомополимеризации N,N-[3-(диалкиламино)алкил](мет)акриламидов – перспективных материалов для синтеза «умных» полимеров.

Гомополимеризацию проводили при различном начальном содержании мономеров в реакционной смеси и температуре 60°С в среде толуола. Для исследования кинетики гомополимеризации использовали метод дилатометрии.

На основе полученных данных были вычислены скорости полимеризации в начальный момент времени (рис.1).

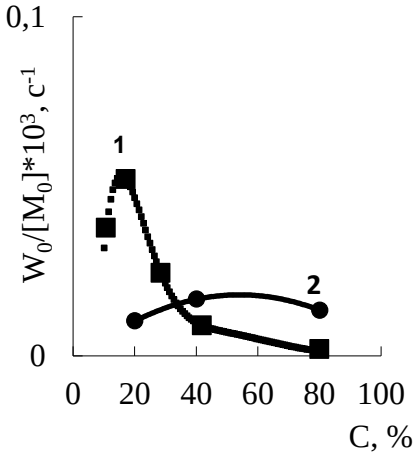


Рис. 1. Изменение начальной скорости полимеризации с ростом доли мономера в реакционной смеси для: (1) N-[3-(диэтилламино)пропил] акриламида, (2) N-[3-(диэтилламино) пропил]метакриламида

Как видно из рисунка, мономеры на основе акриламида демонстрируют существенное увеличение приведенной скорости полимеризации при концентрации 20% масс. Метакриловые аналоги не показывают резкого увеличения скорости. Наиболее вероятной причиной этого явления, является образование водородных комплексов с участием амидных групп мономеров. Для их исследования были получены ИК-спектры растворов исследуемых мономеров в толуоле при варьировании концентраций аминоамидов. Экстремальная зависимость приведенной скорости от концентрации для акрламидов в толуоле связана с повышением среднего числа амидных молекул, объединяющихся в линейные полиассоциаты, в то время как метильный заместитель в винильной группе, вероятно, приводит к стерическим препятствиям для образования полиассоциатов.

Влияние природы полимера - стабилизатора на агрегативную стабильность наночастиц висмута

Коротких Е.М.[1], Боровикова Л.Н.[2], Полякова И.В.[2], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail:kkorotkith@mail.ru

Наночастицы висмута (НЧ-Bi) представляют интерес для медицины и биотехнологии, благодаря широкому спектру терапевтических свойств (антибактериальных, генотоксичных, мутагенных и др.). Водные растворы НЧ-Bi являются типичными лиофобными коллоидами с избытком поверхностной энергии, что значительно осложняет их стабилизацию и ограничивает применение. Эта проблема может быть решена путем стабилизации НЧ-Bi синтетическими полимерами, которые могут не только существенно изменить размерные характеристики НЧ-Bi, но также повлиять на их свойства и, как следствие, расширить область их применения.

Целью работы являлось исследование условий стабилизации НЧ-Bi поливинилпирролидоном (ПВП) и полиакрилатом натрия (Na-ПАК).

НЧ-Bi синтезированы в ходе окислительно-восстановительной реакции: $2Bi(NO_3)_3 + 6NaBH_4 + 18H_2O = 2Bi + 6NaNO_3 + 6B(OH)_3 + 21H_2\uparrow$. Концентрации НЧ-Bi и стабилизатора составляли 0.0008 мас% и 1.0 мас%, соответственно.

При стабилизации НЧ-Bi молекулами ПВП были получены комплексы Bi-ПВП, агрегативно стабильные в течение двух недель и характеризующиеся бимодальным распределением частиц по размерам (R_h = 122 нм и R_h = 2 мкм).

При стабилизации Na-ПАК формировались комплексы Bi-Na-ПАК, сохраняющие стабильность в течение двух месяцев и характеризующиеся унимодальным распределением частиц по размерам (R_h = 200 нм).

Различия в стабилизирующей активности ПВП и Na-ПАК были обусловлены различными механизмами стабилизации поверхности НЧ-Bi.

Амфифильный полимер ПВП является селективным хемосорбирующим агентом, который способен связываться с металлами посредством кислородных атомов. Согласно рентгеноструктурным исследованиям эти связи осуществляются с плоскостями, эквивалентными по характеру кубической сингонии элементарной кристаллографической ячейки металлов. В отличие от ПВП, гидрофильный полимер Na-ПАК селективно сорбируется на гранях гексагональной сингонии элементарной кристаллографической ячейки металлов. Как показал рентгеноструктурный анализ, свободные НЧ-Bi формировали кристаллическую гексогональную решетку, эквивалентную по характеру симметрии {111}, что способствовало более селективной стерической стабилизации наночатсиц полекулами ПВП и большей агрегативной стабильности комплексов Bi-ПВП.

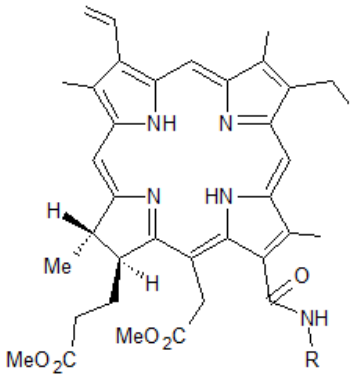
Иммобилизация производных хлорина e_6 на хитозан

Короткова Н.А., Ларкина Е.А.
МИРЕА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru

Фотодинамическая терапия рака на основе фотосенсибилизаторов (ФС) хлоринового ряда в настоящее время нашла применение в лечении злокачественных новообразований. Эффективность данного метода можно повысить путем направленной доставки фотосенсибилизаторов к месту действия. В нашей работе для решения этой проблемы мы предлагаем использовать ковалентную иммобилизацию ФС на хитозане. Интерес к данному природному полисахариду вызван такими его свойствами, как биосовместимость, биодеградируемость, низкая токсичность, а также антимикробное, иммуномодулирующее и противоопухолевое действие [1].

Целью нашей работы являлось ковалентная иммобилизация хлорина e_6 на хитозан с использованием различных спейсерных групп и определение массового содержания хлорина в полученных конъюгатах.

Для иммобилизации использовали производные хлорина e_6, содержащие функциональные гидрокси- и аминогруппы:



соединение	R_1
mC_2NH_2	$C_2H_4NH_2$
mC_4NH_2	$C_4H_6NH_2$
mC_3OH	C_3H_6OH
mC_4OH	C_4H_8OH

Для присоединения использовали натриевую соль N-карбоксиметилхитозана. Была проведена иммобилизация производных хлорина e_6 тремя различными методами: посредством активации гидроксильной группы хлорина e_6 мезилхлоридом и путем присоединения аминоалкиламидных производных к матрице хитозана с использованием спейсерных групп на основе эпихлоргидрина и бромвалериановой кислоты.

Определено массовое содержание хлорина e_6 в полученных иммобилизатах. Наибольшая эффективность иммобилизации была получена при ковалентном присоединении 13^1-гидроксибутиламида хлорина e_6 (mC_4OH), где массовое содержание хлорина составило 26%.

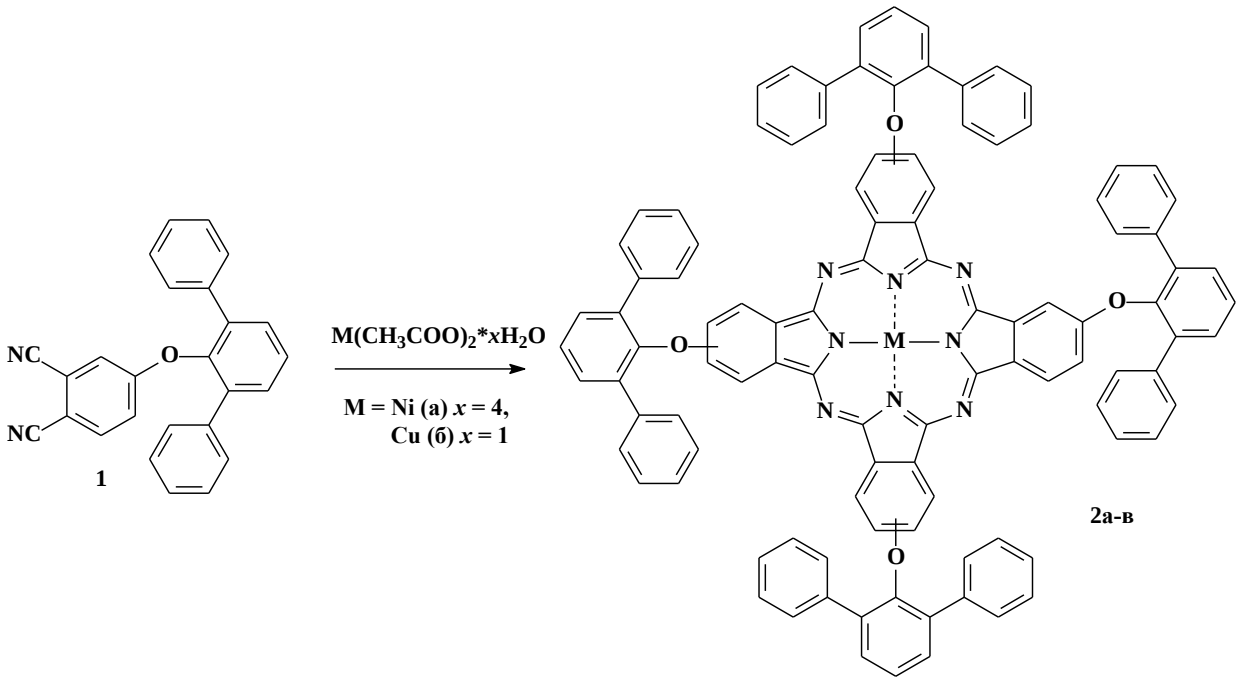
Список литературы

[1] P. Ana Castano, P.Mroz and M.R. Hamblin. Photodynamic therapy and anti-tumour immunity // Nature reviews. 2006. V. 6. № 1. P. 2.

Синтез и свойства тетра-4-(2’,6’-дифенилфенокси)фталоцианинов меди и никеля

Кравченко М.В., Никитина Т.Г., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений,
Иваново, Россия,
E-mail:marinakravchenko811@gmail.com

Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию некоторых физико-химических свойств новых феноксизамещенных фталоцианинов – тетра-4-(2’,6’-дифенилфенокси)фталоцианинов меди и никеля.



Исследуемые комплексы получены взаимодействием 4-(2’,6’-дифенилфенокси)фталонитрила с ацетатами меди или никеля в присутствии мочевины при температуре 180 °С. Целевые комплексы экстрагированы хлороформом и очищены методом колоночной хроматографии на силикагеле. Состав и строение соединений подтверждены данными элементного анализа, колебательной и электронной спектроскопии, ^{1}Н ЯМР и MALDY-TOF спектроскопии.

Полученные соединения обладают растворимостью в органических растворителях (хлороформ, бензол и др.). Анализируя характер спектральных кривых, можно сделать вывод, что в хлороформе и бензоле комплексы находятся преимущественно в виде мономеров, а положение Q-полосы в данном случае практически не зависит от природы металла.

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

ИК-Фурье спектроскопия продуктов термодеструкции *D*-лактозы в кислых водно-этанольных средах

Красноперова О.С., Черепанов И.С.
Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия
E-mail: cherchem@mail.ru

Одним из наиболее информативных методов исследования структуры сложных систем, таких как продукты переработки углеводов, является ИК-Фурье спектроскопия, использованная в настоящей работе в нескольких вариантах для изучения структурных особенностей продуктов кислотной термодеструкции *D*-лактозы в водно-этанольных (62% EtOH) средах. Сопоставление положения и интенсивности полос пропускания в разных областях ИК-Фурье спектра выделенных твердых продуктов позволяет определить наиболее информативные из них для установления особенностей структуры, которая представляется включающей как фрагменты исходного углевода, так и продукты его трансформации. Полосы в области 500-700 см$^{-1}$ дают информацию о циклических фрагментах структуры (Рис.); характерные для пираноз и фуранов сигналы при 603 см$^{-1}$ (β_{OCO}) и 630 см$^{-1}$ (β_{COC}) свидетельствуют об их линейном соединении, при этом интенсивность сложной полосы в области 680-690 см$^{-1}$ ($\beta_{COC}+\gamma_{CH}$) позволяет косвенно судить о числе связанных гетероциклов. Наблюдаемая для фуранов полоса при 590 см$^{-1}$ ($\delta_{CCCring}$) характеризуется низкой интенсивностью (слабое плечо), и ее наличие обнаруживается только после двойного дифференцирования (Рис., верхний).

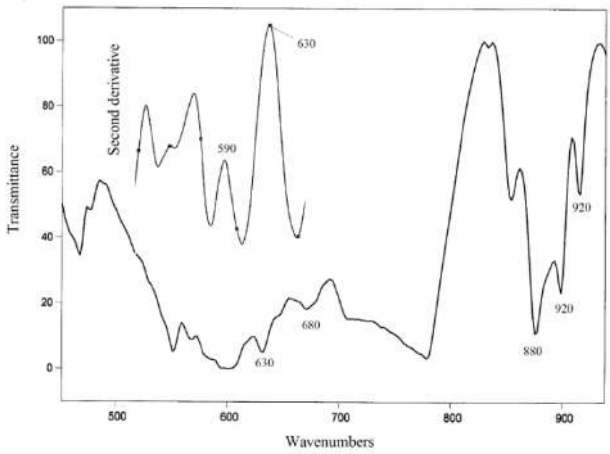


Рис. ИК-Фурье спектр продукта термодеструкции в области 450-950 см$^{-1}$ (нижний); вторая производная ИК-Фурье спектра продукта термодеструкции в области 550-640 см$^{-1}$ (верхний).

Аналогично был проведен анализ других частотных диапазонов, оценкой интенсивностей полос в области 2800-3000 см$^{-1}$ (алифатическая составляющая) и 1550-1630 см$^{-1}$ (непредельная составляющая) получены количественные характеристики структуры продуктов.

Список литературы

[1] Sahiner N. *et al* // Water Air Soil Polut. 2017. Vol. 228. P. 382–393.

Получение латексов акриловых графт-сополимеров для создания кишечнорастворимых оболочек таблеток

Крюкова А.С., Герасимов Н.Г., Коротнева И.С.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: KryukovaAnna76@yandex.ru

На фармацевтическом рынке представлен широкий спектр готовых пленкообразующих композиций для производства как защитных, так и кишечнорастворимых оболочек. Производство полимеров для создания пленочных оболочек таблеток в России практически отсутствует. Большинство компаний по производству таких полимеров находятся за рубежом, поэтому проводимые исследования направленны на импортозамещение и уменьшение стоимости в области производства пленочных оболочек таблеток.

Настоящая работа посвящена синтезу сополимеров различного строения на основе диенов, акрилатов и карбоксилсодержащих мономеров методом радикальной полимеризации в эмульсии с варьированием соотношения компонентов в исходной шихте.

Установлено, что латексы сополимеров, синтезированные при одновременной загрузке сразу всех мономеров в исходную шихту приводят к образованию продукта с неудовлетворительными пленкообразующими свойствами, что требует введения пластификатора (глицерина, ланолина или силиконового масла). При осуществлении графт-сополимеризации в эмульсии удалось синтезировать латекс с хорошими пленкообразующими свойствами. В качестве латекса – «затравки» получена водная дисперсия гомополимера на основе диенового мономера. На второй стадии к частицам «ядра» прививались акриловые мономеры, используя процесс химического инициирования гидропероксидами.

Полученные дисперсии апробировались в качестве пленкообразующих составов для нанесения на таблетки-ядра с использованием установки барабанного типа через форсунку. Определены режимные параметры нанесения [1]. Таблетки с нанесенным пленкообразователем имеют гладкую глянцевую поверхность без видимых дефектов. Показано, что новые покрытия обеспечивают значительное увеличение прочности таблеток на истирание и могут способствовать их растворению в среде кишечника в диапазоне pH 7.4-8.4, что соответствует отделам тонкой и толстой кишки. Исследована распадаемость таблеток, покрытых синтезированными составами, установлена высокая резистентность покрытия к действию желудочного сока.

Список литературы

[1] Терехин Д.С., Крюкова А.С. // Восьмая всероссийская научная конференция студентов и аспирантов с международным участием «Молодая фармация – потенциал будущего». 2018. С. 523-525.

Синтез и исследование полипропиленгликольфумарата

Кудайберген Г.К., Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М.,
Буркеева Г.К., Аукадиева С., Болатбай А.
Карагандинский Государственный Университет
имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: gulshahar90@mail.ru

Ненасыщенные полиэфиры вследствие простоты экономичности получения, доступности сырья привлекают внимание исследователей, практиков и находят широкое практическое применение. Основная и уникальная особенность ненасыщенных полиэфиров заключается в способности к сополимеризации с различными мономерами с образованием ценных продуктов, которые обладают особыми физико-химическими и механическими свойствами, характеризуются малой токсичностью и относительной доступностью. Как показывает литературный анализ, в круг сополимеризующихся с ненасыщенными полиэфирами привлечены только сомономеры гидрофобной природы [1-3] и синтезированные полимерные материалы имеют конструкционное назначение.

Полипропиленгликольфумарат получен реакцией поликонденсации пропиленгликоля и фумаровой кислоты 1,05:1 моль при нагревании и перемешивании в среде азота [4]. После достижения реакционной смесью температуры 153°С в нее вводят катализатор в количестве 0,2% от суммарной массы исходной мономерной смеси. Перемешивание продолжали 6-8 часов до полного удаления воды, после чего реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. Ход реакции контролировали посредством определения кислотного числа и объема выделившейся воды. Полученную смолу очищали от исходных мономеров путем промывания ацетоном. Полученный продукт идентифицировали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, наличие ненасыщенных двойных связей в молекулах смолы позволяет использовать их в качестве полимерной матрицы для получения пространственно сшитых полимеров путем сополимеризации виниловыми мономерами.

Список литературы

[1] Бениг Г.В. Ненасыщенные полиэфиры: строение и свойства, перевод с англ. М.:Химия,1968. 253с.

[2] Седов Л.Н., Авдеева Г.М., Зильберман Е.Г., Пугачевская Н.Ф., Савичева О.И. // Вестник техн. и экономич. информ. 1970. №2. С. 16.

[3] Анисимов Ю.Н., Вонсович Н.А., Грехова О.Б. // Журнал прикладной химии. 1996. Т.69, № 2. С. 312–316.

[4] Патент № 31052. Способ получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе пропиленгликоля, фталевого ангидрида и фумаровой кислоты / Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М.и др.; опубл. 16.03.2016. – 8 с.

Синтез сополимеров на основе полиэтиленгликольфумарата с метакриловой кислотой

Кудайберген Г.К., Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Буркеева Г.К., Аукадиева С.
Карагандинский Государственный Университет
имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: gulshahar90@mail.ru

Развитие науки и техники выдвигает на современном этапе вопросы получения новых полимерных материалов с заданным комплексом свойств. Среди различных полимерных продуктов важное место занимают полиэфиры. В частности, ненасыщенные полиэфиры благодаря простоте получения, доступности сырья находят все большее применение в самых различных областях [1].

Подходящими объектами для получения материалов, физико-химическими свойствами которых можно управлять, являются набухшие в растворителе сшитые полимеры - полимерные гели [2]. Полимерные гидрогели представляют собой уникальный класс высокомолекулярных соединений, обладающих трехмерной структурой.

Полиэтиленгликольфумарат («ненасыщенный полиэфир») получали поликонденсацией этиленгликоля с фумаровой кислотой в токе азота при 100˚С в течение 7-8 часов, при 150-160˚С – до заданного кислотного числа.

В результате сополимеризации нами были получены нерастворимые полимеры сетчатой структуры в шести различных соотношениях 10:90; 15:85; 25:75; 50:50; 75:25; 90:10. Исследована кинетика скорости сополимеризации, с высокими степенями превращения, без индукционного периода. Выход составил 46-87%, в зависимости от состава сополимера. Состав сополимеров доказан ИК и ЯМР-спектроскопии. Степень набухания варьировалась в интервале 352-1450% в зависимости от состава сополимера.

Таким образом, наличие в молекулах п-ЭГФ ненасыщенных двойных связей позволяет использовать последний в качестве полимерной матрицы для получения пространственно-сшитых полимеров при сополимеризации с метакриловой кислотой, при различных соотношениях мономерной смеси с целью исследования физико-химических свойств полученных сополимеров.

Список литературы

[1] Бениг Г. Ненасыщенные полиэфиры. М.: Химия, 1968. 254 с.
[2] Nishiyama J., Saton M. Solvent – end countrion – specific swelling behavios of poly(acril acid) gels // J.Polymer Sci. B. 2000. Vol. 38. № 2. P. 2791-2800.

Гидроэтоксикарбонилирование α-олефинов в присутствии системы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$

Кудайбергенов Н.Ж., Асан Н.Е., Амантаева Т.Б.
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
E-mail: n.zh.kudaibergenov@gmail.com

Имеется небольшое количество публикаций об использовании в реакции гидроалкоксикарбонилирования олефинов по Реппе в качестве промотора металлокомплексных катализаторов кислот Льюиса [1-3]. В [2, 3] найдено, что некоторые кислоты Льюиса типа $Al(CF_3SO_3)_3$ и $Al(CH_3SO_3)_3$ эффективны в качестве промотора каталитических систем на основе комплексов палладия в реакциях гидроэтерификации стирола и пентена-1 и они могут заменить традиционно используемые для этой цели Бренстедовские кислоты.

Нами найдено, что $AlCl_3$ может быть успешно использован в качестве промотора в каталитических системах на основе фосфиновых комплексов палладия в реакции гидроалкоксикарбонилирования α-олефинов. Показана высокая каталитическая активность для реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 и октена-1 при низких давлениях моноксида углерода (≤ 20 атм) системы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$, содержащей в качестве промотора $AlCl_3$. Установлено, что реакция протекает с образованием двух изомерных продуктов линейного (1) и разветвленного строения (2). Из-за близости температур кипения изомерных сложных эфиров 1 и 2, соотношение их определяли методом хроматографии на хромато-масс спектрометре Agilent 7890A/5975C (США).

$$CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH{=}CH_2 + CO + C_2H_5OH \xrightarrow{MKt} \underset{1}{CH_3\text{-}(CH_2)_m\text{-}CH_2COOC_2H_5} + \underset{2}{CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH}\text{-}CH_3}$$

MKt=$PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$;
n=3, 5; m=4, 6.

Изучено влияние различных условий проведения реакции на выход целевого продукта. При найденных оптимальных условиях проведения реакции гидроэтоксикарбонилирования октена-1 в присутствии системы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ ($[C_8H_{16}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$= 661:435:1:6:8; P_{co}=25 атм; T=120^{0}C; τ=5 ч.), получен продукт реакции (сумма изомерных продуктов линейного и разветвленного строения) с общим выходом 93,8 %, состоящий по данным хроматографического анализа из 77,5 % этилового эфира пеларгоновой кислоты и 22,5% этилового эфира 2-метилкаприловой кислот.

Список литературы

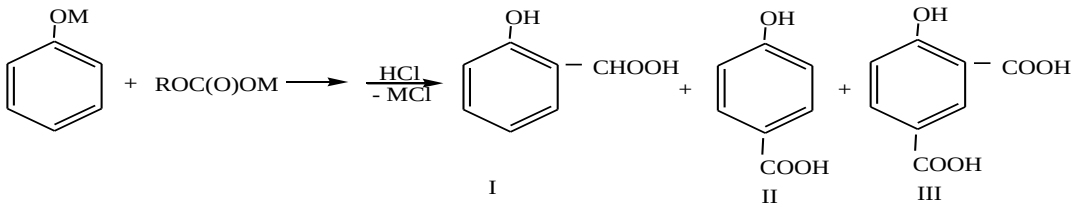
[1] Cash D., Combs A., Dragojivic V. // Tetrahedron Letters. 2004. V.45. P.1143-1145.
[2] Williams B.G., Shaw M.L., Green M.J., Holzapfel C.W. // Angew Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 560-563.
[3] Yang J., Yuan Y.Z. // Catal. Let. 2009. V. 131. P. 643-648.

Карбоксилирование гидроксиаренов металлалкилкарбонатами

Кудайбергенов Н.Ж., Кожахмет М.К., Ахметбек Е.К., Советбек Е.К.
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
E-mail: n.zh.kudaibergenov@gmail.com

Наиболее распространенным способом синтеза гидроксиароматических кислот является карбоксилирование фенолятов и нафтолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением, характеризующийся рядом серьезных недостатков. С целью упрощения способа синтеза практически ценных гидроксиароматических кислот исследовано карбоксилирование гидроксиаренов щелочными солями алкилугольных кислот [1].

Установлено, что натриевые и калиевые соли алкилугольных кислот могут быть успешно использованы для карбоксилирования фенолов и нафтолов. Показано, что природа заместителей и их положение в фенильном кольце оказывает сильное влияние на реакцию карбоксилирования производных фенола натрийэтилкарбонатом. Наиболее легко реакция протекает при наличии в фенольном кольце электродонорных заместителей в мета-положении к гидроксильной группе. Природа металла и алкильного радикала в исходных щелочных солях алкилугольных кислот влияют на карбоксилирующую активность последних. В то время как натриевые соли метил- и этилугольных кислот обладают приблизительно одинаковой карбоксилирующей активностью, дальнейшее увеличение размера радикала на одну метиленовую группу резко снижает карбоксилирующую активность. Найдены оптимальные условия о-карбоксилирования (P_{CO2}=10 атм; T=160^{0}C; τ=5-6 часов), о-,п-карбоксилирование (P_{CO2}=10 атм; T=200^{0}C; τ=5-6 часов) фенола натрийэтилкарбонатом и п-карбоксилирования (P_{CO2}=25 атм; T=215^{0}C; τ=7 часов) фенола калийэтилкарбонатом.



M=Na, K; R=Me, Et

Разработаны простые и удобные способы синтеза 1-гидрокси-2-нафтойной, 1-гидрокси-4-нафтойной и 2-гидрокси-3-нафтойных кислот карбоксилированием α- и β-нафтолов натрийэтилкарбонатом [2].

Список литературы

[1] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чепайкин Е.Г. // Нефтехимия. 2005. Т.45. №1. С. 45-49.
[2] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чепайкин Е.Г. // Нефтехимия. 2005. Т.45. №5. С. 364-366.

Синтез олигомеров на основе винилацетата в присутствии агента передачи цепи

Кузина Т.Ю., Николаева О.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail:olgynja1975@mail.ru, alexandr.kukuruza@mail.ru

Полимеры с низким молекулярным весом или олигомеры полезны в качестве прекурсоров при производстве других полимерных материалов и в качестве добавок в пластмассах, эластомерах и композициях для покрытия поверхности, а также полезны сами по себе во многих областях химической индустрии. Интерес к синтезу олигомеров и полимеров на основе винилацетата (ВА), как связующих, обусловлен его применением в вибропоглощающих покрытиях, которые снимают вибрационные нагрузки.

С целью разработки эффективных способов получения таких олигомеров в данном исследовании получали сополимеры ВА и гидроксипропилакрилата (ГПА) различного состава в массе и в растворе изопропилового спирта, выступающего в роли агента–передатчика цепи. Сополимер ВА и ГПА представляет собой ценность с точки зрения его применения не только в технологии вибропоглощающих материалов, но и в текстильной, бумажной и других областях.

Сополимеризация проводилась в присутствии инициатора, динитрила азобисизомасляной кислоты, в количестве 1-2 масс.% от сомономеров при температуре кипения воды. Для подтверждения структуры и состава олигомеров ВА и ГПА, кроме титрометрического метода, химического и элементного анализов, применяли и физико – химические методы: ИК- и ЯМР-спектроскопию. Олигомер ВА и ГПА получали с разным содержанием ОН-групп: 5% (95:5), 8,4% (90:10), 2,4% (85:15), 5,5% (80:20).

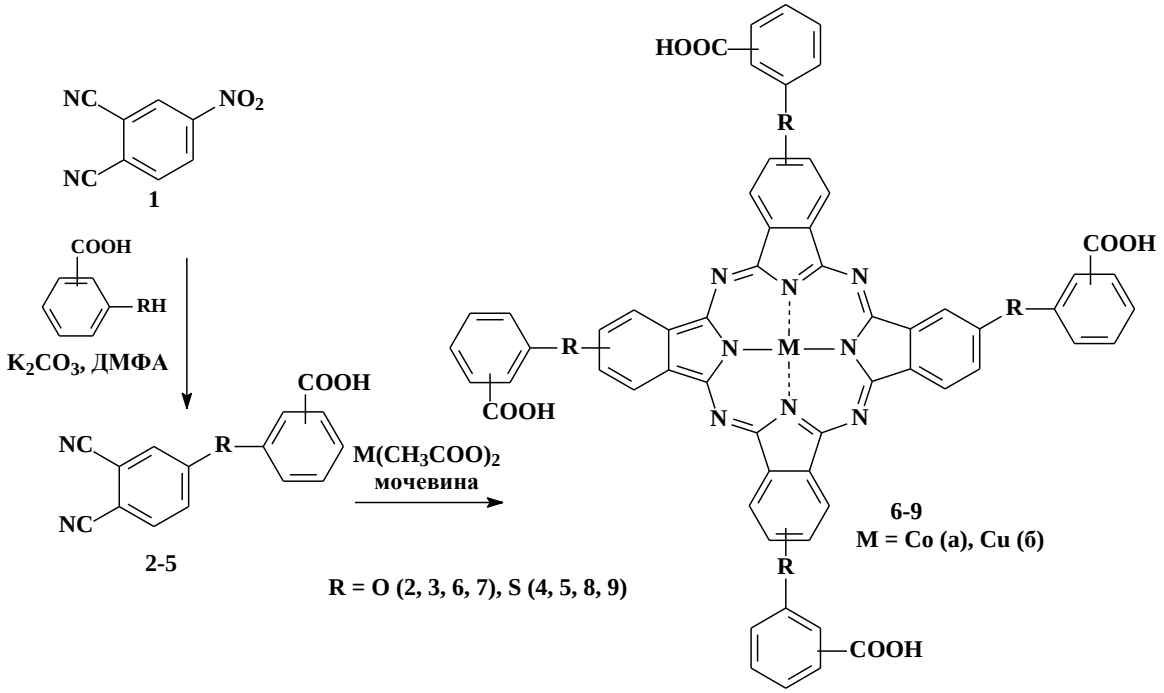
В отличие от сополимеризации в массе, в растворе изопропилового спирта происходит значительное снижение молекулярной массы у полученных образцов, увеличение выхода олигомера, а также большее вхождение винилацетатных звеньев в состав сополимера.

Было показано, что использование передатчика цепи позволяет получить олигомеры с молекулярной массой равной 5000-25000, в зависимости от массового соотношения компонентов ВА:ГПА.

Карбоксифенилокси/тиофталоцианины кобальта и меди

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

Соли щелочных металлов карбоксизамещенных фталоцианинов прекрасно растворимы в воде, что существенно расширяет области их возможного применения, например, в качестве катализаторов сероочистки и в фотодинамической и каталитической терапии онкологических заболеваний. В этой связи целью данной работы является синтез и исследование свойств 2-(3,4-дицианофенилокси)- (**2**), 3-(3,4-дицианофенилокси)-(**3**), 2-(3,4-дицианофенилтио)- (**4**), 3-(3,4-дицианофенилтио)бензойных кислот (**5**) и фталоцианинов кобальта (**6а-9а**) и меди (**6б-9б**) на их основе.



Схема

С привлечением реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы в 4-нитрофталонитриле на остаток замещенных бензойных кислот получили соединения (**2-5**). Синтез соответствующих металлокомплексов (**6-9**) проводили темплатной конденсацией с ацетатами кобальта и меди в присутствии мочевины при температуре 180-190 °С (схема).

Изучены спектральные характеристики синтезированных фталоцианинов в различных растворителях.

Работа выполнена в рамках Государственного задания 4.1929.20017/4.6 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Синтез 3,4-диметилфенилциклоалкандикарбоновых кислот – мономеров для полиимидов

Кузнецова К.А., Фирстова А.А., Бетнев А.Ф.
Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия
E-mail: kseniya.kysya96@gmail.com

Алкиларилциклоалкандикарбоновые кислоты являются мономерами для получения полуароматических полиимидов, которые представляют собой класс высокопроизводительных полимерных материалов. Благодаря своей уникальной структуре, они обладают хорошим сочетанием термических, механических, электрических свойств, а так же высокой изоляцией и химической стойкостью [1].

Целью нашей работы является синтез полупродуктов для тетракарбоновых кислот, содержащих в своей структуре ароматический и алициклический фрагменты.

Синтез целевых продуктов представлен на схеме 1:

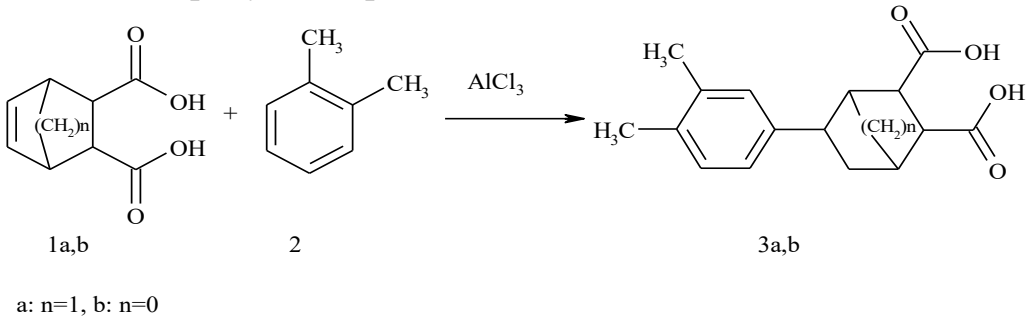


Схема 1

Синтез 3,4-метилфенилциклоалкандикарбоновых кислот **3a,b**, содержащих циклоалифатический и ароматический фрагменты проводили по реакции алкилирования *о*-ксилола **2** непредельными дикарбоновыми кислотами **1a,b** в присутствии катализатора – хлорида алюминия. Экпериментальным путем было установлено, что наиболее подходящими условиями проведения реакции являются следующие: соотношение реагентов = **1a,b** : **2** : **$AlCl_3$** = 1:8:3 моль, время реакции 4 часа, комнатная температура.

Чистота и строение синтезированных соединений подтверждена методами жидкостной хроматографии, ИК-, ЯМР-спектроскопии.

Список литературы

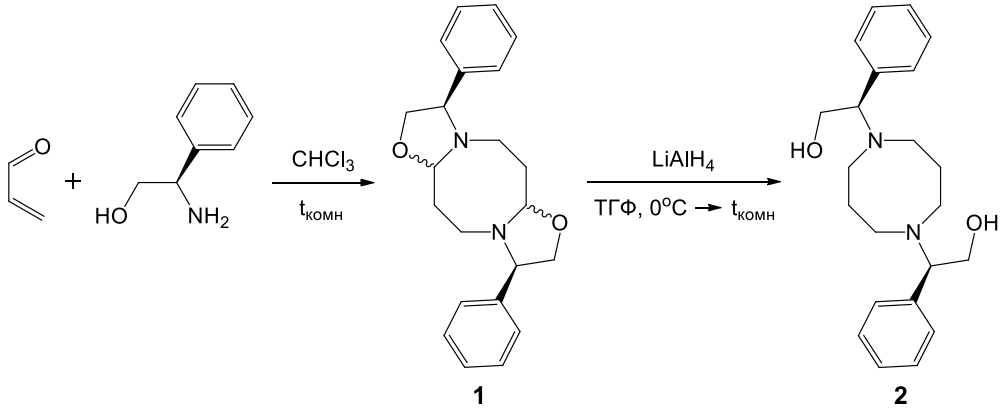
[1] Eguchi Y., Unsal E., Cakmak M. Critical phenomenon during drying of semiaromatic, transparent and soluble polyimide cast films: real-time observation of birefringence and other integrated parameters // Macromolecules. 2013. Vol. 46. P. 7488-7501.

Синтез новых функциональных производных ряда 1,5-диазациклооктана

Кузнецов Д.Р.[1], Чулакова Д.Р.[1], Танака К.[1,2], Курбангалиева А.Р.[1]
[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[2]*Кластер новаторских исследований RIKEN, Вако, Япония*
E-mail: drkuznecov@stud.kpfu.ru

Ранее было показано, что α,β-ненасыщенные имины, образующиеся при взаимодействии акролеина с аминами, полиаминами и производными 1,2-этаноламина, могут участвовать в реакции [4+4]-димеризации по типу «голова к хвосту» и образовывать продукты ряда 2,6,9-триазабициклононана и диоксазолидино[1,5]-диазациклооктана [1]. Последние являются доступными исходными веществами для получения *N*-гетероциклов класса 1,5-диазациклооктанов, которые привлекательны как лиганды в комплексах переходных металлов, как стартовые и промежуточные соединения в тонком органическом синтезе, а также как перспективные объекты биоскрининговых исследований.

Целью данной работы явилась разработка препаративных методов синтеза, изучение строения и свойств новых производных ряда 1,5-диазациклооктана на основе диола **2**. При взаимодействии акролеина с оптически активным (*R*)-2-фенилглицинолом был получен конденсированный гетероцикл **1** ряда диоксазолидино[1,5]-диазациклооктана [1], восстановление которого привело к образованию диола **2**. Изучен синтетический потенциал диола **2** в реакциях алкилирования, ацилирования, окисления, галогенирования, макроциклизации и др. Синтезирована серия новых функциональных производных 1,5-диазациклооктанового ряда, строение которых доказано методами спектроскопии ЯМР, ИК, рентгеноструктурного анализа.



Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно–образовательных центров.

Список литературы

[1] Pradipta A.R., Latypova L., Chulakova D., Smirnov I., Kurbangalieva A., Tanaka K. // Heterocycles. 2018. V. 97.

Создание фоторасщепляемых противоопухолевых агентов на основе синтетических порфиринов

Кузьмина Н.С., Нючев А.В., Отвагин В.Ф., Федоров А.Ю.,
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: kuzmina.ns2014@gmail.com

Разработана стратегия синтеза гибридных фотоактивных конъюгатов, состоящих из фотоактивного фрагмента на основе синтетического порфирина, линкера, терапевтического агента (комбретастатина А4), а также гидрофильных групп [1]. В данной работе использован фоторасщепляемый *о*-нитробензильный линкер, который связывает лекарственный препарат в неактивной форме и высвобождает его при облучении светом (рис. 1.).

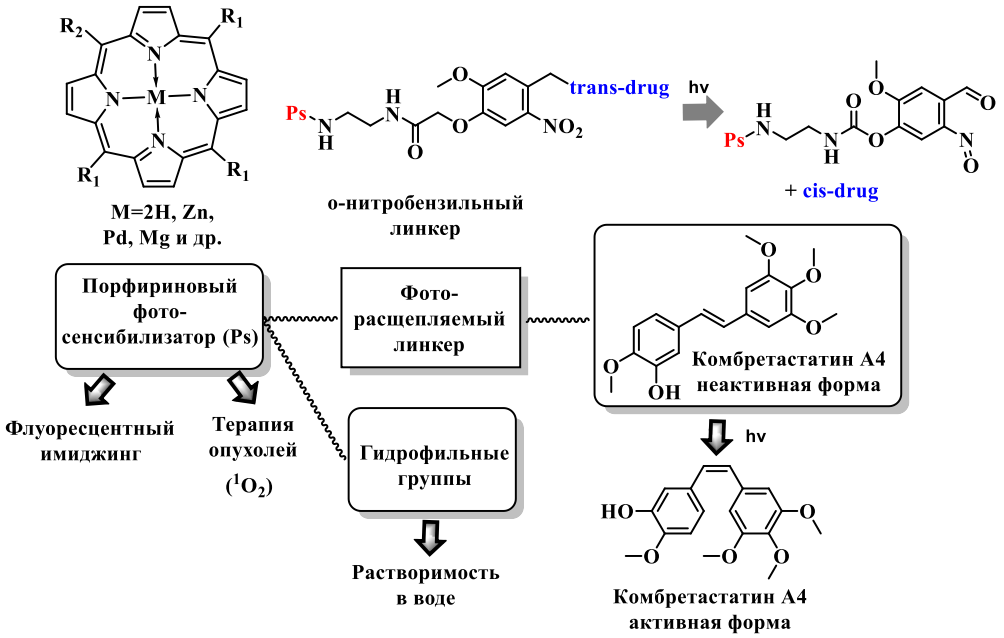


Рис. 1.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00464 А).

Список литературы

[1] Otvagin V.F., Nyuchev A.V., Kuzmina N.S., Grishin I.D., Gavryushin A.E., Romanenko Y.V., Koifman O.I., Belykh D.V., Peskova N.N., Shilyagina N.Yu., Balalaeva I.V., Fedorov A.Yu. Synthesis and biological evaluation of new water-soluble photoactive chlorin conjugate for targeted delivery. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2018. V. 144. P. 740 – 750.

Функционализированные аналоги GBR12909 — ингибитора дофаминового транспортера

Лаврова А.В.[1], Акимов М.Г.[1], Мингазов Э.Р.[2], Грецкая Н.М.[1], Безуглов В.В.[1]
[1] *Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт биологии развития им. Н.К. Кольцова РАН, Москва, Россия*
E-mail: alinalavrova1@gmail.com

Белок-транспортер (DAT) осуществляет обратный захват дофамина и, таким образом, регулирует концентрацию дофамина в синаптическом пространстве. Для терапии некоторых нейродегенеративных заболеваний, среди которых болезнь Паркинсона, DAT является потенциальной мишенью. Однако разработка лекарственных препаратов осложняется недостатком информации о распределении и регуляции DAT. Поэтому создание молекулярных инструментов на основе ингибиторов обратного захвата дофамина остается актуальной задачей, GBR12909 – один из наиболее селективных и высокоаффинных ингибиторов обратного захвата, что позволяет использовать его структуру для разработки функционализированных производных.

Цель данной работы – разработка метода синтеза новых функционализированных аналогов GBR12909, пригодных для дальнейшей модификации введением фармакофоров и флуорофоров. В результате работы были синтезированы аналоги GBR12909, содержащие амино-, тио- и малеинимидную функциональные группы. Разработана схема модульного построения молекулы GBR12909, что позволит в дальнейшем проводить направленные замены отдельных фрагментов этой молекулы.

В результате работы синтезирован новый флуоресцентный аналог GBR12909 с BODIPY-C3 кислотой на дистальном конце молекулы. Проведены эксперименты, доказавшие интернализацию нового флуоресцентного аналога GBR12909 в клетки феохоромоцитомы крысы PC12, а также его специфическое накопление дофаминергическими нейронами. Оба процесса опосредованы функционально активным DAT. Эти эксперименты показали, что синтезированное флуоресцентное производное является функциональным аналогом GBR12909.

Работа проведена при поддержке Программы научных исследований президиума РАН «Фундаментальные исследования для биомедицинских технологий», проект «Создание фундаментальной основы (методологии) инновационной технологии адресной доставки лекарственных средств к дегенерирующим дофаминергическим нейронам при болезни Паркинсона».

Синтез циклометаллированных комплексов платины (II) с алкилизоцианидными лигандами

Лещев А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ars.leschew@yandex.ru

В современном мире различные циклометаллированные комплексы платины (II) имеют большой потенциал применения в различных областях: хемосенсоры, фотокатализ, LED-технологии и фотогальванических элементах [1].

Внедрение в молекулу люминофора вспомогательных сильных σ-донорных лигандов, такие как изоцианиды, позволяет получать фосфоресцирующие люминофоры с высокими квантовыми выходами с максимумом эмиссии света в диапазоне от синего до красного, так как изоцианидный фрагмент стабилизирует более низкие степени окисления переходного металла в силу своих σ-донорных и π-акцепторных свойств. Более того, данные лиганды увеличивают степень сопряжения в молекуле, что способствует усилению внутримолекулярных переходов заряда и энергии между сопряженными компонентами.

В рамках направленного создания люминесцентных материалов на основе циклометаллированных комплексов платины (II) с многофункциональными лигандами были синтезированы алкилизоцианидные комплексы [ppyPt(C≡NC$_6$H$_4$C≡CPh)Cl] и [ppyPt(C≡NC$_6$H$_4$C≡CPh)$_2$] (ppy – фенилпиридин).

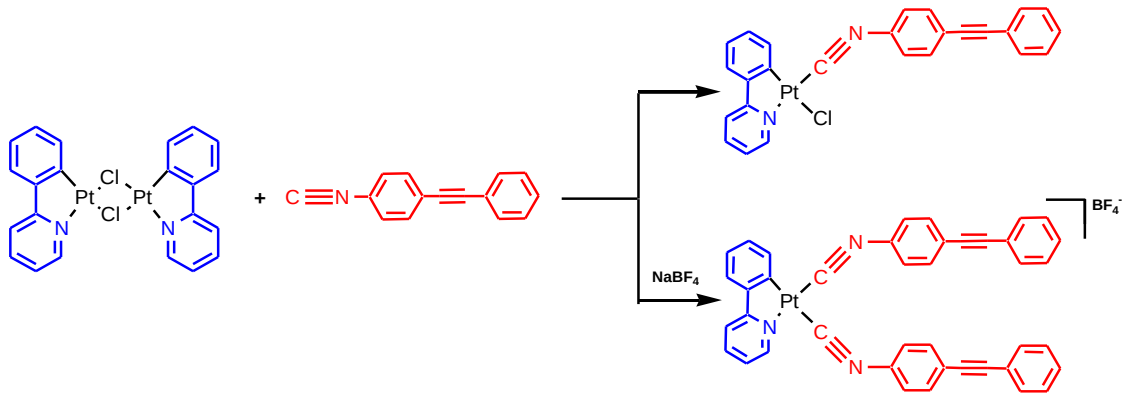


Рис. 1. Схема получения комплексов Pt (II).

Строение полученных соединений установлено на основании данных комплекса физико-химических методов анализа включая HR-ESI$^+$ масс-спектрометрию, ИК-спектроскопию, спектроскопию ЯМР ^{1}H, ^{13}C{^{1}H}, ^{195}Pt{^{1}H} и рентгеноструктурный анализ (РСА).

Список литературы

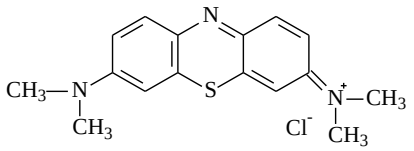
[1] Xiang H., Cheng J., Ma X., Zhou X., Chruma J.J. // Chemical Society Reviews. 2013. V. 42(14). P. 6128-6185.

Апробация промышленных красителей для полимеризации метилметакрилата по схеме Organocatalized ATRP*

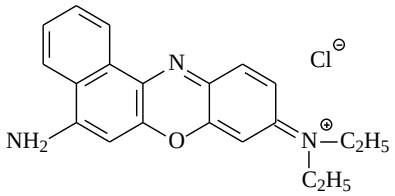
Лизякина О.С., Ваганова Л.Б., Гришин Д.Ф.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: oksana.94.02@mail.ru

Интенсивное развитие методов контролируемой радикальной полимеризации привело к открытию нового направления в синтезе высокомолекулярных соединений – так называемой «безметаллической» полимеризации с переносом атома (Organocatalized ATRP). В роли катализаторов в данном случае нередко используются производные феназинов, феноксазинов и фенотиазинов [1].

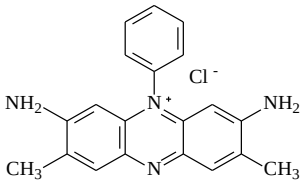
В данной работе в качестве катализаторов апробированы промышленные красители - метиленовый синий (**МС**), нильский синий (**НС**) и сафранин Т (**СТ**):



МС



НС



СТ

Инициаторами служили четырехбромистый углерод (**CBr_4**), этил-2-бромизобутират (**EBiB**) и бромистый *трет*-бутил (**tBuBr**). Облучение проводилось источниками с максимумами испускания 360, 450 и 400-800 нм.

Установлено, что сочетание краситель / инициатор позволяет инициировать полимеризацию метилметакрилата (**ММА**). Наиболее эффективны оказываются системы с использованием CBr_4. Выходы полиММА достигают 60%, но значения молекулярных масс (**ММ**) не изменяются.

Для повышения скоростей процесса использованы восстановители (изопропиламин, аскорбиновая кислота или глюкоза). Установлено, что система инициатор / краситель / восстановитель увеличивает общую скорость фотополимеризации ММА и выходы полимера.

Показано, что при определенном соотношении компонентов системы и длины волны используемого облучения удается не только получать полиММА с высокими выходами, но и пофрагментарно наращивать его ММ. В зависимости от условий процесса ММ получаемого полиММА можно изменяться в интервале 20-150 кДа, значения коэффициентов полидисперсности при этом не превышает 1.8.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-17-10092).

Список литературы

[1] Патент US20170240660A1, 2017.

Исследование влияния азотсодержащих соединений на переработку углеводородного сырья

Логачева Д.Н., Шатова Е.Н., Стреляев А.Д., Кривцова К.Б.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: shatova.logacheva@mail.ru

Азотистые соединения (АС) оказывают огромное влияние на переработку углеводородного сырья. Большая часть азотистых соединений концентрируется в тяжелых фракциях нефти, при небольшой концентрации могут вызывать трудности в нефтепереработке, хранении и использовании нефтепродуктов, склонны к образованию продуктов осмоления, что ухудшает эксплуатационные свойства, некоторые являются каталитическими ядами. Значение АС нефти как природных поверхностно-активных веществ очень велико, они во многом определяют поверхностную активность на границах раздела фаз и смачивающую способность нефти, обладают ингибирующими свойствами при коррозии металлов в процессе добычи, транспортировки и переработки нефти [1]. Сейчас АС в нефти изучены недостаточно для наглядного представления их свойств и механизмов взаимодействия с другими группами углеводородов. Порфирины имеют сходное строение с гемином и хлорофиллом. Это принято считать доказательством органического происхождения нефти.

В качестве объекта исследования выбран прямогонный мазут с содержанием асфальтенов 9% мас. Порфирины экстрагировали сернокислым методом из предварительно выделенных «холодным» методом Гольде асфальтенов. Экстракт нейтрализовали едким натром, после чего из полученного раствора выделяли порфирины с помощью четырёххлористого углерода. Разделение порфириновых фракций проводили с помощью колоночной хроматографии. В качестве элюента использовали 0.5% раствор изопропилового спирта в бензоле. Были получены следующие фракции порфиринов: родо-, этио-, филлопорфирины, а также порфирины смешанного

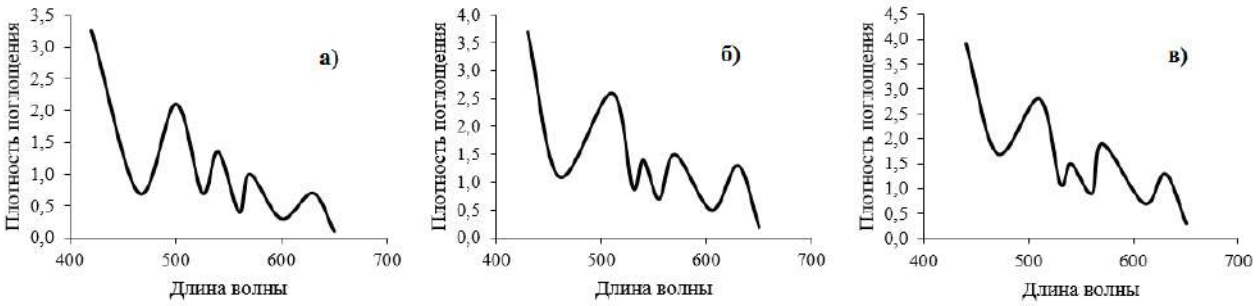


Рис. 1. Фракции порфиринов: а) родо-, б) этио-, в) филлопорфирины.

типа ДФЭП (Рис. 1). Регистрация спектров порфириновых фракций проводилась на спектрофотометре «Sprecord UV-VIS» от 400 до 650 нм.

Список литературы

[1] Rogacki G. // The Journal of Supercritical Fluids. 2017. Vol. 128. P. 1–5.

Синтез нового спиропирана индолинового ряда, содержащего дитиолановый фрагмент в 2Н-хроменовом фрагменте

Малай В.И. , Ожогин И.В., Лукьянов Б.С. , Муханов Е.Л.
НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: vasya.1631@yandex.ru

Получение гибридных материалов, объединяющих в себе неорганическую наночастицу и фотохромные лиганды значительно расширяет возможности контроля вынужденной флуоресценции полупроводниковых квантовых точек. Спиропираны представляют собой класс органических фотохромных соединений, способных переключать свойства материи под действием света, обратимо переходя между своими изомерными состояниями [1].

Нами был осуществлен двухстадийный синтез индолинового спиропирана (1), содержащего дитиолановый фрагмент, представляющий ценность как якорная группа для нанесения спиропиранов на поверхность неорганических наночастиц. На первой стадии соединение (2) было получено кипячением альдегида (3) и основания фишера (4) в изопропиловом спирте. Введение фрагмента липоевой кислоты осуществлялось взаимодействием липоевой кислоты и спиропирана (2) в присутствии водоотнимающего агента (схема 1).

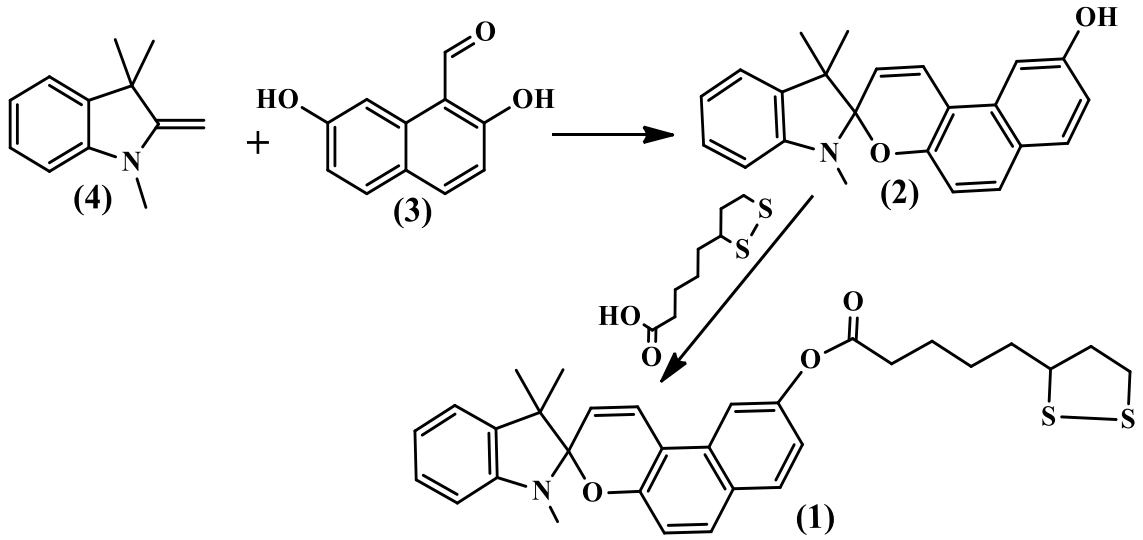


Рис. 1. Двухстадийная схема синтеза спиропирана (1) .

Список литературы

[1] Tomasulo M., Yildiz I., Raymo F.M. //Australian journal of chemistry. 2006. V.59. №. 3. P. 175-178.

Применение статистических и блок сополимеров на основе стеарилметакрилата в качестве депрессоров для современного дизельного топлива

Манина Ю.В., Павловская М.В., Гришин Д.Ф.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: pavlovskaya@ichem.unn.ru

Выпуск высококачественных топлив является одним из приоритетных направлений современной нефтеперерабатывающей промышленности. Выполнение норм Технического регламента на дизельные топлива (ДТ) невозможно без использования присадок, которые способны целенаправленно изменять эксплуатационные свойства и характеристики ДТ. В настоящее время наиболее востребованными являются цетаноповышающие, противоизносные и моющие присадки, а также присадки, улучшающие низкотемпературные свойства топлив (депрессорно-диспергирующие). В качестве депрессорных присадок широко используются сополимеры высших (алкил)метакрилатов. Важнейшими характеристиками сополимеров являются состав, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, а также разветвленность макромолекул. Методы контролируемой радикальной полимеризации позволяют получать сополимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и определенной структурой (статистические, привитые и блок-сополимеры).

В связи с этим, в данной работе методом Atom Transfer Radical Polymerization с использованием каталитической системы на основе комплекса бромида меди (I) и трис[(2-пиридил)метил]амина были синтезированы статистические и блок-сополимеры стеарилметакрилата (СМА) со стиролом (СТ), акрилонитрилом (АН) и глицидилметакрилатом (ГМА).

Изучены основные закономерности процесса синтеза сополимеров в присутствии металлокомплексных катализаторов, а также их молекулярно-массовые характеристики и некоторые физико-химические свойства. Исследовано влияние состава, структуры и молекулярно-массовых характеристик синтезированных сополимеров на низкотемпературные свойства экологически чистого дизельного топлива. Установлено, что при введении в дизельное топливо присадок на основе статистических и блок-сополимеров СМА-АН и СМА-ГМА наблюдается улучшение температуры застывания ДТ. Кроме того, блок-сополимер СМА-ГМА оказывает влияние и на температуру помутнения, а также предельную температуру фильтруемости ДТ.

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

Газоразделительные свойства мембран со смешанной матрицей на основе poly[pyr11][Tf2N] и [C2mim][Tf2N] с добавкой MOF

Махонина М.Н.[1], Nabais R.[2], Neves L.[2], Crespo J.[2], Отвагина К.В.[1], Воротынцев И.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород.*
[2]*FCT Universidade Nova de Lisboa, Лиссабон, Португалия.*
E-mail: Mahonina.masha@yandex.ru

Разработка новых газоразделительных мембран на основе полиэлектролитов, среди которых особо выделяется класс полимерных ионных жидкостей (ПИЖ), с добавкой ионных жидкостей (ИЖ) и металлоорганических каркасов (MOF) представляет интерес в связи глобальным трендом по снижению выбросов производственных газов в атмосферу. Мембраны ПИЖ/ИЖ с добавкой MOF, классифицируемые как мембраны со смешанной матрицей (МММ), обладают рядом преимуществ над полимерными газоразделительными материалами. Среди них, устойчивость к агрессивным средам, например, кислым газам и широкие возможности настройки газоразделительных свойств: селективности, проницаемости и производительности мембраны, благодаря регулируемым и высокопористым открытым каркасным структурам.

Целью работы являлось получение мембран на основе poly[pyr_{11}][Tf_2N] и [C_2mim][Tf_2N] с добавкой ZIF-8, MIL-53, Cu-(BTC). В работе была поставлена задача определить влияние состава материала на физико-химические и транспортные свойства мембран.

Для получения мембран со смешанной матрицей, ПИЖ и ИЖ (в соотношениях 1,5:1) растворяли в ДФМА, полученный раствор соединяли с суспензией содержащей 10% или 20% MOF, диспергированного в среде ДФМА. Мембраны получали методом полива на инертную подложку в изотермических условиях с последующим испарением растворителя.

Путем определения краевого угла смачивания была охарактеризована гидрофильность поверхности мембран. Поверхность ПИЖ/ИЖ мембраны на основе poly[pyr_{11}][Tf_2N] и [C_2mim][Tf_2N] является гидрофильной, краевой угол смачивания для нее составляет Θ=69,1º. С повышением концентрации MOF мембранах, наблюдается снижение гидрофильности. Так МММ с добавкой 10% Cu-BTC показывает наименьший угол смачивания Θ=42,9º, а с добавкой 10 % MIL-53 наибольший угол смачивания Θ=68,6º.

Методом ИК-спектроскопии для всех мембран было установлено смещение положения характерных полос, указывающее на нековалентное взаимодействие между матрицей ПИЖ/ИЖ и частицами MOF.

Пределы прочности бi (МПа/мм) МММ с разной концентрацией MOF были установлены методом испытания на прокол. Для мембраны без

добавления MOF предел прочности составил бi=0,804 МПа/мм, в МММ с добавкой MOF 10 и 20% наблюдалась тенденция снижения прочности.

Транспортные свойства (P, Баррер* - коэффициент проницаемости и α - идеальная селективность) были определены для индивидуальных газов (CO_2 и H_2) при температуре 30ºC и трансмембранном перепаде давления ≈ 0,7 бар. Полученные значения, с учетом системной ошибки 3%, приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Транспортные свойства для мембраны МММ с добавкой ZIF-8.

[MOF], %	P(CO_2), Баррер	P(H_2), Баррер	α(CO_2/H_2)
0	175	25	7
10	109	10	11
20	48	10	5

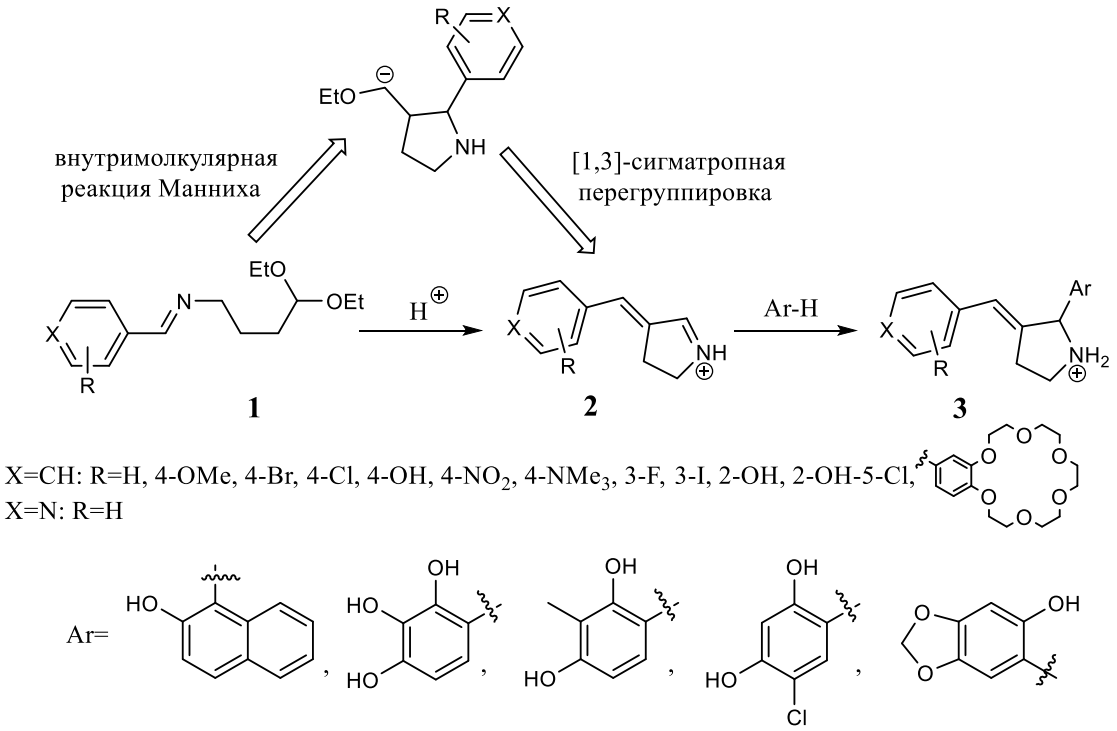
Несмотря на то, что газокинетический диаметр молекулы H_2 (2,9 Å), ниже, чем молекулы CO_2 (3,3 Å), для мембраны на основе poly[pyr_{11}][Tf_2N] и [C_2mim][Tf_2N] коэффициент проницаемости для CO_2 газа в 7 раз выше, чем для H_2 газа. Для мембраны с 10% добавкой ZIF-8 значение селективности превосходит полученное значение более чем в полтора раза, что доказывает влияние частиц MOF на транспортные свойства мембраны. Исходя из результатов эксперимента, так же можно сделать вывод, что достаточно добавки 10% MOF для увеличения производительности мембраны.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-19-00453.

Синтез 3-арилиден-1-пирролинов и их взаимодействие с фенолами

Меляшова А.С., Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
E-mail: annamelyashova@yandex.ru

В настоящее время имины активно используются в органической химии в качестве удобной молекулярной платформы для получения широкого спектра различных гетероциклических систем, обладающих потенциальной биологической активностью. Ранее в нашей лаборатории были разработаны методы получения гетероциклических соединений на основе азотсодержащих ацеталей. Нас заинтересовало химическое поведение ацеталей **1**, имеющих в своем составе фрагмент имина. Было обнаружено, что они претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием 3-арилиден-1-пирролинов **2**, в ходе которой происходит необычная [1,3]-сигматропная перегруппировка, сопровождающаяся миграцией арильного фрагмента.



Далее было изучено взаимодействие полученных 1-пирролинов **2** с различными фенолами. Было обнаружено, что продуктами реакции являются производные 2-арилпирролидина **3**, которые были выделены с хорошими выходами. Полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов: ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI), элементным анализом. Структура некоторых 1-пирролинов установлена рентгеноструктурным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-20023).

Новые надмолекулярно организованные биосовместимые транспортные системы на основе биополимера хитозана

Селиванова Н.М., Минимуллина Р.Р., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: ramzia33377@mail.ru

Использование систем доставки для пролонгированного высвобождения лекарств в оптимальном терапевтическом диапазоне является чрезвычайно важной задачей биомедицины.

В данной работе представлен подход к созданию эффективных систем транспорта биомедицинского назначения - организованных биосовместимых сред в жидкокристаллическом состоянии на основе биополимера хитозана и молочной кислоты. Жидкокристаллические и структурные параметры лиотропных систем исследовались методами поляризационной оптической микроскопии и рентгенофазового анализа. Для изучения высвобождение in vitro использовалась трансмембранная модель пассивной диффузии витамина В2 из синтезированных лиомезофаз. Кинетика массопереноса оценивалась фотометрически. Были установлены концентрационные и температурные границы формирования жидкокристаллических фаз и гидрогелей хитозан/молочная кислота. Выявлены закономерности формирования хиральных лиомезофаз. Исследован in vitro процесс массопереноса биоактивных субстанций из синтезированных лиотропных систем через модельные мембраны (Рис.1.), выявлены основные закономерности влияния надмолекулярной организации ЛЖК систем на высвобождение лекарственного препарата рибофлавина.

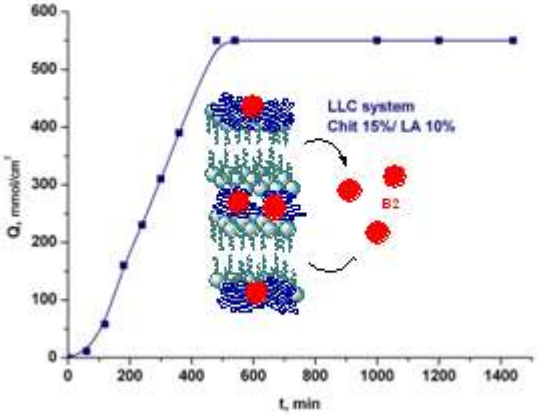


Рис. 1. Кинетика массопереноса рибофлавина из ЛЖК системы.

Показано, что релизинг из ЛЖК системы по сравнению с гидрогелем существенно замедлен и имеет индукционный период. Таким образом, предложенные среды могут являться эффективными системами транспорта с контролируемым релизингом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00173.

Биоразлагаемые сорбенты ионов металлов на основе крахмала, хитозана и акриламида

Мирзаева С.Э.[1], Зейналова С.З.[2]
[1]*Научное объединение «Школа юного исследователя» Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

Экологические проблемы гидросферы преобретают всё большую популярность. На данный момент создано большое количество флокулянтов и сорбентов для очистки воды, но они не являются биодеградируемыми, а значит так же загрязняют окружающую среду, если после использования не отправляются на переработку. Поэтому создание конкурентоспособных аналогов сорбентов для очистки воды, в частности очистки от вредных ионов металлов, которые могут под действием факторов окружающие среды разлагаться на безвредные материалы, является перспективным направлением современной химии.

Целью работы является создание биоразлагаемых сорбентов ионов металлов на основе сополимеров акриламида, крахмала и хитозана. Объектом исследования является привитая сополимеризация крахмала, акриламида и хитозана. Предмет исследования – воздействие полученных сополимеров на гальванические стоки и анализ сорбции ионов металлов.

Продукт синтеза получен методами привитой и блок-сополимеризация, а также ультразвукового воздействия.

Проведен синтез сополимера крахмала, хитозана и полиакриламида, сополимеризуя модифицированный акриламидом крахмал с хитозаном. Продукт является трехмерным гелем в случае использования 3%-го раствора хитозана в 6%-ой уксусной кислоте и непрозрачной густой жидкостью в случае работы с 3%-ым раствором хитозана в 1,5% уксусной кислоте. Это различие обусловлено разницей конформаций, в которых находится хитозан в растворе: спираль в 1,5% уксусной кислоте, клубок – в 6%.

Полученные блок-сополимеры хитозана, крахмала и акриламида в перспективе могут быть использованы для создания селективных биоразлагаемых сорбентов.

Список литературы

[1] Хитин и хитозан: природа, получение и применение / Под ред.: В.П. Варламова, С.В.Немцева, В.Е. Тихонова. – М.: Российское хитиновое общество, 2010.

[2] Быков В.П. // Тез. V Всерос. конф. «Новые перспективы в исследованиихитина и хитозана». Щелково, 2001. – С. 15.

[3] Филипова О.Е., Корчагина Е.В. Хитозан и его гидрофобные производные: получение и агрегация в разбавленных водных растворах // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2012. Том 54. № 7. С.1130 – 1152.

Синтез и свойства молекулярно импринтированных полимеров на основе гидроксиэтилметакрилата и диметакрилата этиленгликоля для селективной сорбции холестерина

Митусова К.А.[1], Осипенко А.А.[2], Полякова И.В.[2], Писарев О.А.[1,2]
[1] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: mitusova.kseniya@mail.ru

Синтез полимеров, импринтированных холестерином (ХС), является актуальной задачей в области разработки новых высокоселективных гемосорбентов для лечения атеросклероза и гиперхолестеринемии. Синтез молекулярно импринтированных полимеров (МИПов) осуществляется при введении в полимеризационную среду целевой молекулы в качестве темплата, поэтому МИПы наделены свойствами искусственных рецепторов к целевой молекуле.

Для синтеза ХС-импринтированных полимеров использовалась блочная сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ). При введении 0, 2, 4 и 6 моль% темплата ХС были синтезированы неимпринтированный контрольный полимер (КП), МИП-2, МИП-4 и МИП-6, соответственно.

Методами ИК-спектроскопии показано, что молекулярное «узнавание» ХС в импринт-сайтах и, следовательно, специфичность связывания ХС достигались благодаря жесткой структуре комплементарных к ХС полостей – импринт-сайтов. При этом ключевая роль в молекулярном узнавании ХС была отведена водородным связям между карбонильной группой мономера в импринт-сайте и гидроксильной группой холестерина. Равновесная сорбция холестерина из модельного однокомпонентного раствора при 293 К на КП и МИП-2 характеризовались изотермами с максимумом, что, по всей видимости, было обусловлено затруднением гетерогенного массопереноса ассоциатов ХС в плотную изопористую полимерную сетку. Тем не менее, наблюдался рост емкостей сорбции на МИП-2 по сравнению с КП. Матрицы МИП-4 и МИП-6 были более проницаемы для молекул ХС, и рост емкостей сорбции наблюдался в широком диапазоне концентраций сорбтива. При 310 рост емкостей сорбции наблюдался в широком диапазоне концентраций ХС для всех сорбентов. Изотермы с насыщением на МИПах свидетельствовали о связывании ХС с энергетически гомогенными сорбционными центрами – импринт-сайтами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-33-00710 мол_а).

Синтез *N*-замещенных имидов дикарбоновых кислот, содержащих ароматический и норборнановый фрагменты

Морозова Д.А., Фирстова А.А., Кофанов Е.Р.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: xxx.dariamorozova@mail.ru

В работе представлен синтез мономеров для полиамидоимидов, сочетающих характерные свойства традиционных классов полимеров (таких как термо-, хемостойкость) с рядом новых функциональных свойств: стабильность, прочность, высокая химическая активность [1] и высокая температура стеклования [2].

Целью нашей работы является синтез соединений на основе карбоновых кислот, содержащих норборнановый и ароматический фрагменты, имидный цикл, карбоксильную и аминогруппы.

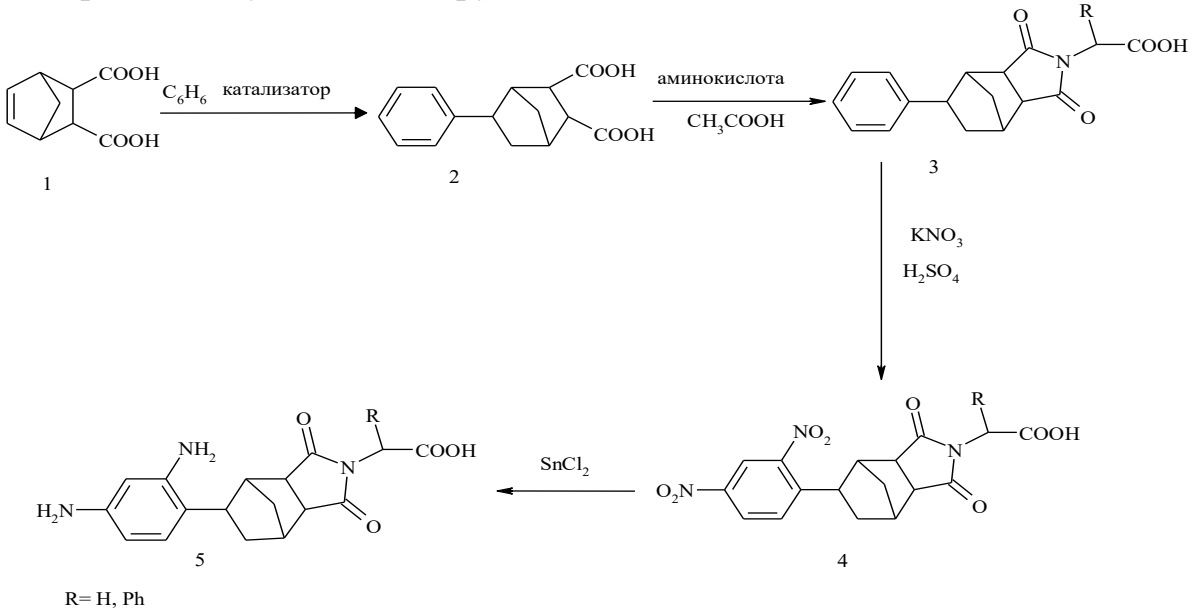


Схема 1. Синтез целевых продуктов.

В качестве исходного соединения была использована непредельная циклоалифатическая дикарбоновая кислота – бицикло-[2.2.1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновая кислота **1**, которая вступала в реакцию алкилирования по Фриделю-Крафтсу бензола в присутствии различных каталитических систем. Синтез имидов **3** осуществляли взаимодействием соединения **2** с различными аминокислотами. Полученные *N*-замещенные имиды дикарбоновых кислот **3** вводили в реакцию нитрования, в качестве нитрующей смеси были использованы нитрат калия и серная кислота. Соединения **5** получены восстановлением нитрогруппы хлоридом олова в спирте. Выход составляет 80-85%.

Список литературы

[1] Ogura T., Ueda M. // J. Macromolecules. 2007. № 40. P. 3527-3529.
[2] Zhai L., Yang Sh., Fan L. // J. Polymer. 2012. № 53. P. 3529-3539.

Влияние температурного режима на синтез привитого сополимера полиметилметакрилата и морского коллагена в присутствии трибутилбора

Морозова Е.А., Вавилова А.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: katrin_97_97@inbox.ru

Рыбный коллаген является одним из наиболее перспективных и широко исследуемых полимеров для создания гибридных материалов биомедицинского применения. Коллаген – фибриллярный белок, нерастворимый в холодной воде, но способный хорошо в ней набухать. При повышении температуры обводненный рыбный коллаген сваривается, что сопровождается разрывом водородных связей и разрушением структуры коллагена, которая идентична структуре коллагена человека.

Данные гибридные материалы представляют собой привитые сополимеры коллагена и синтетического полимера, полученные радикальной сополимеризацией. Главной проблемой синтеза таких сополимеров является подбор оптимальной температуры, при которой будет минимально разрушение структуры коллагена и максимально образование продукта.

Для уточнения поведения молекул коллагена в условия полимеризации, был осуществлен прогрев уксуснокислой дисперсии коллагена при температурах 25, 45 и 60°C в течение 3.5 часов. По данным гель-проникающей хроматографии при 25 и 45 ^{o}C значительных изменений молекулярно массовых характеристик коллагена не наблюдалось, а при 60 ^{o}C происходило снижение молекулярной массы в результате гидролиза. Однако, в ИК-спектре всех прогретых дисперсий фиксируются изменения интенсивности полос поглощения Амида I (1635-1649 см$^{-1}$) валентные колебания C=O-связи; Амида II (1539-1559 см$^{-1}$) плоскостные деформационные колебания NH-связи; Амида III (1234-1241см$^{-1}$) деформационные колебания C-N, NH-связей и ацетильной группы (1742 см$^{-1}$) валентные колебания C=O. Следовательно, в системе изменяется количество соответствующих групп. Этот факт служит сигналом разрушения водородных связей внутри тройной спирали коллагена, что изменяет вид ИК-спектра, но не оказывает влияния на молекулярно-массовые характеристики.

Прививочную полимеризацию метилметакрилата осуществляли в уксуснокислой дисперсии коллагена в интервале температур 25-60°C в присутствии трибутилбора в токе аргона при постоянном перемешивании. Выход гомополимера и доля полиметилметакрилата в сополимере зависит от температуры. С ростом температуры синтеза наблюдается уменьшение молекулярной массы сополимера. ИК-спектр сополимеров содержит полосы поглощения, которые принадлежат ПММА и коллагену.

Резинат кобальта – катализатор отверждения электроосажденных покрытий

Морохина А.К., Беспалова Г.Н., Койфман О.И., Шабунин Е.К.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: kraska@isuct.ru

Одно из ведущих мест среди методов защиты металлов от коррозионного разрушения по праву занимают лакокрасочные покрытия. Наиболее полно реализовать их защитный, антикоррозионный потенциал возможно при использовании современного метода окрашивания – электроосаждения.

Известно, что покрытия, получаемые электроосаждением из большинства водоразбавляемых лакокрасочных материалов, отверждаются при высоких температурах (180 °С и выше), что обуславливает высокую энергоемкость их производства. В качестве объекта исследований была выбрана водоразбавляемая грунтовка ВКФ-093. В качестве модификатора был опробован резинат кобальта, который, как известно, используется в качестве сиккатива в органорастворимых лакокрасочных материалах.

Сравнительная оценка степени отверждения модифицированных покрытий проводилась по содержанию гель-фракции. Как показали исследования, снижение продолжительности отверждения модифицированных покрытий не уменьшает содержание гель-фракции в отвержденных покрытиях (табл. 1).

Таблица 1. Каталитическая активность резината кобальта в электроосажденных покрытиях.

$T_{отв}$=180°С	Содержание гель-фракции в покрытиях (в %), полученных из композиций			
Продолжительность отверждения, мин	Без модификатора	$C_{Co(II)}$ = 0.005 г/дл	$C_{Co(II)}$ = 0.01 г/дл	$C_{Co(II)}$ = 0.015 г/дл
10	51.1	52.0	52.9	69.0
20	60.2	65.2	74.1	78.5
30	69.0	70.5	83.4	82.8

Из таблицы видно, что использование резината кобальта в водных композициях для электроосаждения позволяет варьировать продолжительностью отверждения электроосажденных пленок, тем самым снижать энергозатраты. Оптимальной концентрацией кобальта является 0,01…0,015 г/дл. Результаты работы свидетельствуют о перспективности проведения дальнейших исследований с использованием резината кобальта в качестве катализатора процесса отверждения покрытий, наносимых методом электроосаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204-П.

Влияние содержания АБС-пластика на свойства смесевых термоэластопластов

Мустафин А.М., Насертдинова А.Д., Хусаинов А.Д.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: arturik125@gmail.com

Термоэластопласты (ТЭП) – это полимеры с механическими свойствами эластомеров, однако по способу переработки они являются термопластами. В целом, структура ТЭП состоит из двух микроскопических фаз: одна низкомодульная и легко деформируемая, а вторая – жесткая, выполняющая функции связи между упруго-эластичными зонами.

Такие свойства обусловливают возможность изменения внутренних механических характеристик ТЭП от упруго-эластичного полимера до полимерной жидкости. При нагревании ТЭП выше температуры плавления, жесткая фаза расплавляется и позволяет полимеру вытекать в перерабатывающее оборудование.

В зависимости от химического состава и способа получения разнообразную гамму ТПЭ можно классифицировать на 2 большие группы – блок-сополимерные или реакторные и смесевые.

В группу смесевых термоэластопластов входят различные полиолефиновые композиции. Прежде всего, это невулканизованные смеси полиолефина с каучуками.

Правильно подбирая условия смешения, тип и соотношения смешиваемых компонентов, можно получать материалы с необходимыми свойствами из доступного сырья, и значительно легче, чем синтезировать новые материалы.

В данной работе были изготовлены смесевые термоэластопласты для исследования влияния соотношения бутадиен-нитрильного каучука и АБС-пластика на упруго-прочностные свойства. Содержание каучука варьировалось от 10 до 90 мас.ч.

В ходе исследований было выявлено, что смеси с содержанием каучука 70 мас.ч. более резиноподобные и обладают более оптимальными упруго-прочностными характеристиками.

Получение термопластичных вулканизатов на основе смеси сополимера бутадиена и акрилонитрила с АБС-пластиком

Насертдинова А.Д., Мустафин А.М., Зимина А.С., Хусаинов А.Д.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: alsu_danilovna@mail.ru

Разработка и организация производства термоэластопластов материалов является чрезвычайно важной задачей, так как преимущества этого метода позволяет перерабатывать отходы, сокращать потребление электроэнергии в результате совмещения стадии смешения и вулканизации, создавать непрерывные процессы производства и осуществлять его автоматизацию. Материалы с разнообразными необходимыми свойствами можно получать изменяя тип и соотношение полимеров. По сравнению с использованием блоксополимеров, обладающих свойствами термоэластоластов, ТПВ получают на основе доступных полимеров с более низкой стоимостью. Таким образом, ТПВ является перспективным классом полимерных материалов. Его широко можно использовать в производстве резинотехнических изделий.

Значительное влияние на свойства ТПВ оказывает тип и концентрация вулканизующей системы. Основным вулканизующим агентом является сера, которая обычно используется в виде вулканизующей системы совместно с ускорителями и их активаторами. В связи с тем, что серная вулканизация обладает не достаточно высокой стойкостью к повышенным температурам и подвергается процессу подвулканизации, в данной работе представляло интерес исследовать вулканизацию алкилфенолформальдегидными смолами.

В работе содержание смоляной вулканизующей системы варьировалось от 4 до 10 мас.ч. На первом этапе работе были исследованы вулканизационные характеристики как резиновых смесей, на основе которых получаются ТПВ, так и вулканизационные характеристики ТПВ. В ходе данных исследований было выявлено, что как при вулканизации резиновых смесей, так и при динамической вулканизации ТЭП с повышением содержания вулканизующей системы скорость вулканизации увеличивается.

На втором этапе работы были исследованы упруго-прочностные характеристики полученных ТПВ. Анализируя полученные данные упруго-прочностных свойств, мы сделали выводы, что с увеличением содержания вулканизующей группы повышаются прочностные свойства ТПВ. И что повышение содержания смоляной вулканизующей системы более 8 мас.ч. проявляет более низкие технологические свойства при переработке на экструзионной установке, что в последствии отражается на общем уровне свойств. Поэтому дальнейшее повышение содержания смоляной вулканизующей системы для данных смесей нецелесообразно.

Исследование влияния марки каучука на свойства термопластичных вулканизатов полученных на основе смеси сополимера бутадиена с акрилонитрилом и АБС-пластиком

Насертдинов И.Д., Зимина А.С., Насертдинова А.Д., Хусаинов А.Д.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: alsu_danilovna@mail.ru

Термопластичные вулканизаты (ТПВ) или динамически вулканизованные термоэластопласты (ДТЭП) – это уникальные материалы, сочетающие свойства термопластов при переработке и сшитых каучуков – при эксплуатации. Неоспоримым преимуществом таких материалов является способность к многократной вторичной переработке без снижения уровня свойств.

Целью настоящей работы является влияния марки бутадиен-нитрильного каучука на свойства термопластичных вулканизатов полученных на основе смеси БНКС 18АМН и БНКС-28АМН с АБС-пластиком.

Все свойства бутадиен-нитрильных каучуков зависят от содержания полярных нитрильных групп, присутствие которых существенно увеличивает межмолекулярное взаимодействие в каучуке и плотность цепей, стойкость к набуханию в углеводородах.

В связи с этим представлялось необходимым изучить влияние марки каучука на упруго-прочностные свойства ТПВ. В качестве вулканизующего агента использовали смоляную вулканизующую систему (смола марки SP-1045)

Содержание вулканизующей системы варьировалось от 4 до 10 мас.ч. Для определения оптимального содержания вулканизующего агента в первую очередь проводились исследования вулканизационных характеристик резиновых смесей с последующим использованием их в процессе динамической вулканизации.

Анализ вулканизационных, физико-механических и технологических свойств термопластичных вулканизатов показал, что композиции со смоляной вулканизующей системой содержащей 6 мас.ч. смолы, обладают наиболее оптимальными свойствами. Так же было выявлено, что у образцов, где используется каучук марки БНКС-28АМН, упруго прочностные показатели намного выше чем, у композиций с использованием каучука БНКС-18АМН.

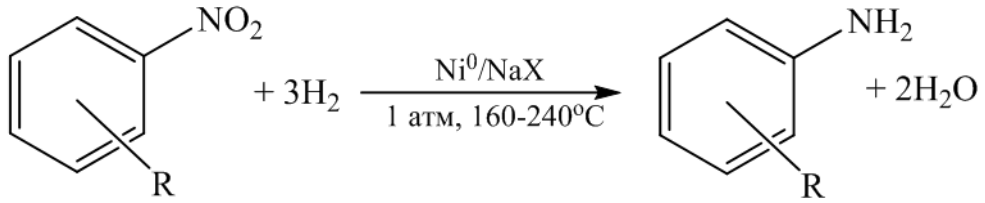
Изучение процессов восстановления нитроаренов при катализе наночастицами никеля иммобилизованными на цеолите NaX

Нищик Е.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: katya.nishchik@mail.ru

Процесс восстановления нитроаренов в газовой или жидкой фазе позволяет получать такие важные продукты органического синтеза как анилин и его производные, которые широко применяются в производстве красителей, взрывчатых веществ, лекарственных средств, гербицидов и фунгицидов.

Ранее нами были изучены процессы гидрирования иминов, нитрилов, енаминов при катализе стабилизированными на цеолите NaX наночастицами никеля, полученными химическим восстановлением ионов никеля (Ni^0/NaX) раствором боргидрида натрия в воде [1-2]. Целью данной работы являлось изучение эффективности этого катализатора в процессах гидрирования нитроаренов.

Проведение реакции восстановления нитроаренов водородом в газовой фазе проводили при атмосферном давлении водорода в интервале температур 160-240°С в реакторе проточного типа. В качестве объектов исследования были выбраны нитробензол, 2-нитротолуол, 4-нитротолуол, 2-нитроанизол, 4-нитроанизол.



R = H, о-CH_3, п-CH_3, о-OCH_3, п-OCH_3.

При восстановлении нитроаренов достигается выход по продуктам до 100%. Таким образом, полученные результаты показали перспективность дальнейших исследований процесса восстановления нитроаренов в присутствии нанесенных наночастиц никеля, которые не только позволяют проводить данный процесс при атмосферном давлении, но и при этом повысить производительность по сравнению с имеющимися аналогами.

Список литературы

[1] Попов Ю.В., Мохов В.М., Щербакова К.В., Давыдова Т.М. // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2017. № 11 (206). С. 44-47.
[2] Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Давыдова Т.М. // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2017. № 11 (206). С. 61-63.

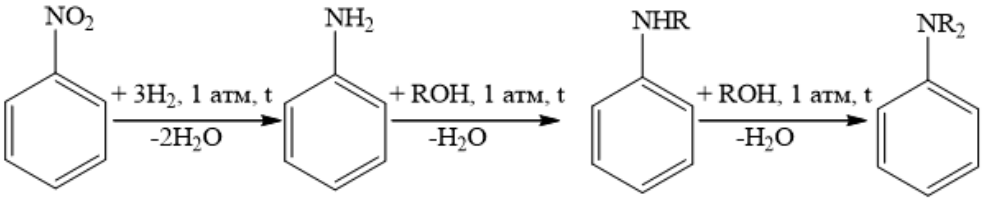
Восстановлительное алкилирование нитробензола спиртами при катализе иммобилизованными наночастицами никеля

Нищик Е.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: katya.nishchik@mail.ru

Процессы восстановительного алкилирования нитробензола спиртами позволяют получать N-алкиланилины, широко применяемые в промышленности, однако существующие способы получения N-алкиланилинов имеют ряд недостатков, таких как повышенное давление до 10 атм и применение дорогостоящих катализаторов, таких как частицы Pd и Au [1-2].

Целью работы является изучение каталитической активность частиц никеля, стабилизированных на поверхности цеолита NaX, в процессах восстановительного алкилирования нитроаренов спиртами.

В качестве алкилирующих агентов нитробензола были использованы этанол, пентанол и бензиловый спирт. Процесс проводили при атмосферном давлении и в интервале температур 200-240°C.



R = $-C_2H_5$, $-нC_5H_{11}$, $-CH_2C_6H_5$.

Было найдено, что иммобилизованные на цеолите NaX наночастицы никеля проявляют высокую каталитическую активность в процессе восстановительного алкилирования нитробензола спиртами при атмосферном давлении с высоким выходом по N-алкиланилину и конверсией исходного нитроарена до 100%.

Полученные результаты показали перспективность дальнейших исследований процесса восстановительного алкилирования нитроаренов в присутствии нанесенных наночастиц никеля, которые имеют меньшую стоимость по сравнению с уже использующимися для этого процесса катализаторами и позволяют проводить данный процесс при атмосферном давлении.

Список литературы

[1] Li X.N., Zhang J.H., Xiang Y.Z., Ma L., Zhang Q.F., Lu C.S., Wang H., Bai Y. One pot synthesis of N-ethylaniline from nitrobenzene and ethanol // Sci China Ser B-Chem. 2008. V. 51. № 3. P. 248–256.

[2] Tang C.H., He L., Liu Y.M., Cao Y., He H.Y., Fan K.N. Direct One-Pot Reductive N-Alkylation of Nitroarenes by using Alcohols with Supported Gold Catalysts // Chem. Eur. J. 2011. V.17. № 26. P. 7172–7177.

Гидразиды ароматических кислот в превращениях пероксидных продуктов озонолиза природных монотерпенов

Нуриева Э.Р., Мясоедова Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Ишмуратов Г.Ю.
Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия
E-mail: eva_lala@bk.ru

Известно [1], что гидразиды ароматических кислот, а также их производные обладают различными видами биологической активности (противотуберкулезной, антимикобактериальной, противовирусной, антибактериальной и др.).

В настоящей работе изучена восстановительная и реакционная способность гидразидов бензойной **1** и *n*-гидроксибензойной **2** кислот, обладающих большим синтетическим и биологическим потенциалом, по отношению к пероксидным продуктам озонолиза (+)-3-карена **5** и (-)-α-пинена **3**. При этом в случае (-)-α-пинена **3**, вероятно, происходит изомеризация озонида в кетокислоту **4**. Тогда как для (+)-3-карена **5** этот процесс с получением кетокислоты **7** протекает в малой степени: основными являются диацилгидразоны **6** и **8** – продукты восстановления озонида до кетоальдегида и последующей исчерпывающей конденсации его с реагентами.

В докладе обсуждаются возможные пути превращений пероксидных продуктов озонолиза.

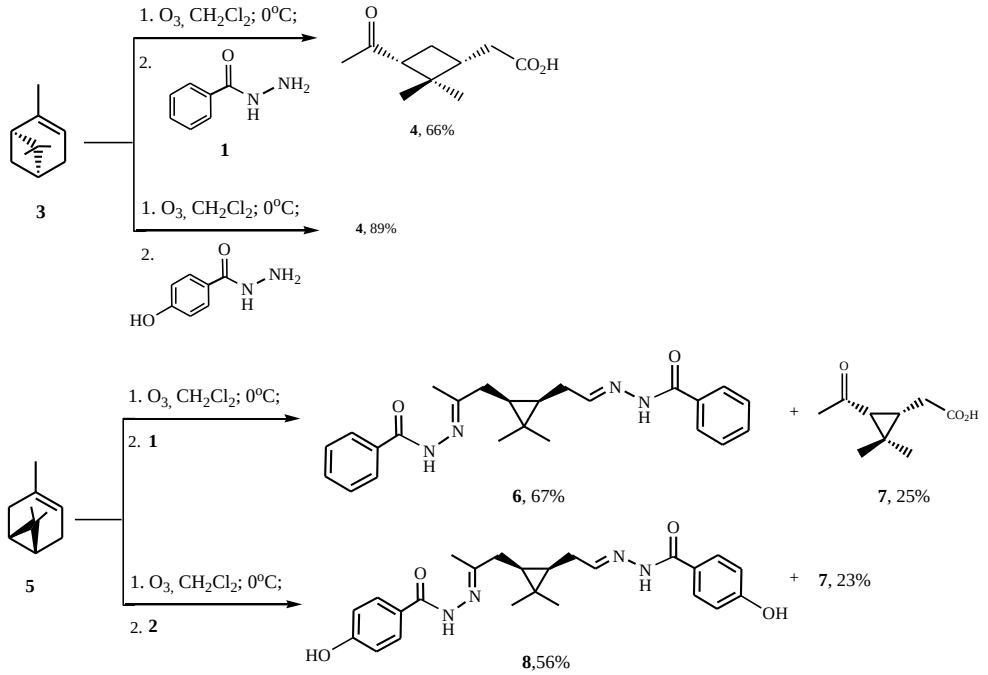


Схема 1. Превращения пероксидных продуктов озонолиза.

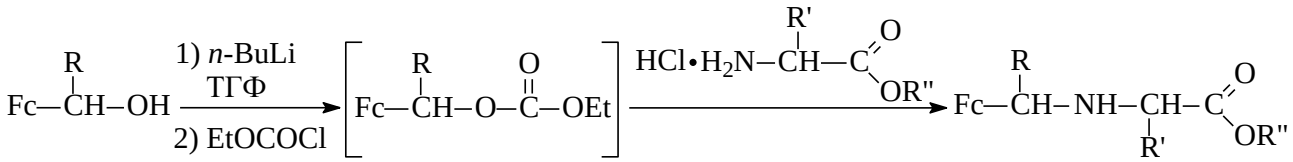
Список литературы

[1] Нуркенов О.А., Сатпаева Ж.Б., Щепеткин И.А., Фазылов С.Д., Сейлханов Т.М., Ахметова С.Б. // Журнал органической химии. 2017. Т. 87. Вып. 8. С. 1295-1298.

Использование (α-ферроценилалкил)карбонатов в синтезе ферроценсодержащих аминокислот

Определеннова К.А.[1], Шевалдина Е.В.[2], Моисеев С.К.[2]
[1]*МИРЭА-Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
E-mail: opredelennova.xenia@yandex.ru

Введение ферроценового фрагмента в молекулы органических соединений изменяет их свойства и, как правило, влияет на биологическую активность модифицированных молекул [1]. Поэтому актуальной синтетической задачей является ферроценилалкилирование аминокислот и их производных. Наиболее известный метод синтеза ферроценсодержащих аминокислот основан на образовании основания Шиффа из ферроценилкарбальдегида и аминокислоты с последующим восстановлением азометинового фрагмента [2]. Ранее был предложен способ ферроценилалкилирования с использованием термически неустойчивых (α-ферроценилалкил)карбонатов, генерируемых *in situ* [3]. Отличительная черта и основное преимущество этого подхода заключается в том, что он позволяет проводить ферроценилалкилирование в нейтральных условиях, поскольку алкилирующие агенты – α-ферроценильные карбокатионы – образуются из таких карбонатов при их самопроизвольном разложении. Это имеет большое значение при алкилировании субстратов, чувствительных к кислотам. В данной работе (α-ферроценилалкил)карбонаты были использованы для получения ферроценсодержащих аминокислот:



R = CH_3, Ph

Были синтезированы ферроценовые производные эфиров глицина, аланина, фенилаланина и лейцина с выходами от 22 до 54% в виде смесей диастереомеров, которые в некоторых случаях удалось разделить. Структура полученных соединений была доказана ^{1}H, ^{13}C ЯМР-спктроскопией с использованием корреляционных методов (COSY, HMQS).

Список литературы

[1] Родионов А.Н., Снегур Л.В., Сименел А.А., Добрякова Ю.В., Маркевич В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Т.1. С. 136-142
[2] van Staveren D. R., Metzler-Nolte N. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 5931-5986
[3] Shevaldina E.V., Shagina A.D., Kalinin V.N., Ponomaryov A.B., Smol'yakov A.F., Moiseev S.K. J. // Organometal. Chem. 2017. V. 836-837. P. 1-7.

Синтез и свойства гранульных органо-неорганических поверхностно импринтированных сорбентов

Осипенко А.А.[1], Полякова И.В.[1], Боровикова Л.Н.[1], Писарев О.А.[1,2]
[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: osipeno4kalexa@mail.ru

С целью создания новых гемосорбентов для эфферентной терапии семейной гиперхолестеринемии разработан метод синтеза в эмульсиях Пикеринга гранульных гибридных органо-неорганических полимеров типа «оболочка-ядро» с применением стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) наночастиц Se в качестве эмульгатора. Композитные наночастицы Se/ПВП выполняли роль «ядра», на котором была осуществлена сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата с диметакрилатом этиленгликоля, формирующих поверхностно сорбирующий слой – «оболочку».

Для формирования гибридных матриц с наиболее оптимальными физико-химическими свойствами, эмульгирующая способность нанокомплексов Se/ПВП была исследована в различных масляных средах в зависимости от концентрации Se (C_{Se}) в комплексе при постоянной концентрация ПВП ($C_{ПВП}$ = 0.1 мас%). Исследование водных растворов Se/ПВП методом динамического светорассеяния показало, что эффективные гидродинамические радиусы (R_h) уменьшались при понижении C_{Se}. При этом наибольшая агрегативная стабильность при унимодальном распределении нанокомплексов по размерам достигалась в диапазоне значений C_{Se} = 0.005–0.015 мас%. Эти комплексы были использованы для синтеза гибридных матриц. В различных масляных средах были синтезированы сорбенты в виде гранул или полимерного латекса в зависимости от C_{Se} в нанокомплексах Se/ПВП. Повышение гидрофобности среды способствовало укрупнению гранул и понижению выхода сорбента по массе. При C_{Se} = 0.001 мас% гранулы формировались во всех использованных средах. При C_{Se} = 0.005 мас% гранулы формировались только в среде бутанола и деканола, а при C_{Se} = 0.01 мас% только в среде бутанола.

Физико-химические свойства (коэффициент набухания ($K_н$), насыпная ($\rho_н$) и истинная ($\rho_и$) плотности, пористость (ε)) сорбентов различались в зависимости от условий синтеза. При этом выход продукта синтеза в среде бутанола был выше, чем при синтезе в других средах, а гранулы имели наиболее гидрофильную поверхность. Поэтому синтез гибридных молекулярно импринтированных сорбентов и их неимпринтированного аналога (контрольного сорбента) был осуществлен в среде бутанола при C_{Se} = 0.01 мас%.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-33-00710 мол_а).

Создание таргетных противоопухолевых агентов фотодинамической терапии

Отвагин В.Ф.[1], Нючев А.В.[1], Кузьмина Н.С.[1], Койфман О.И.[2], Федоров А.Ю.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород*
[2]*НИИ химии макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия*
E-mail: votvagin@yandex.ru

Разработана стратегия синтеза гибридных фотоактивных конъюгатов, содержащих в своём составе фрагменты диметилхлорина-e_6 и 4-ариламинохиназолина [1]. Предлагаемая схема синтеза позволяет получать конъюгаты, содержащие в своём составе различное количество порфириновых и хиназолиновых фрагментов (рис. 1.).

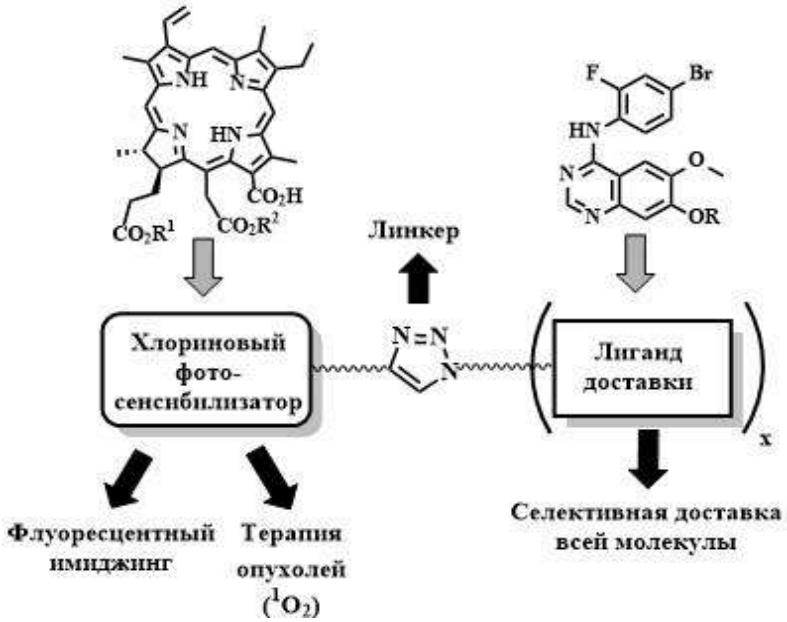


Рис. 1.

Предложенные методики синтеза и полученные конъюгаты могут стать основой для создания комбинированных таргетных препаратов диагностического и/или терапевтического назначения. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00464 А).

Список литературы

[1] Otvagin V.F., Nyuchev A.V., Kuzmina N.S., Grishin I.D., Gavryushin A.E., Romanenko Y.V., Koifman O.I., Belykh D.V., Peskova N.N., Shilyagina N.Yu., Balalaeva I.V., Fedorov A.Yu. // European Journal of Medicinal Chemistry. 2018. V. 144. P. 740-750.

Метод субкритического гидролиза как решение технологических проблем выделения глицирретиновой кислоты из корней Glycyrrhiza uralensis

Папковская Е.Д., Суржикова Я.И.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: epapkovskay@mail.ru

Глицирризиновая кислота (ГК) и ее агликон глицирретиновая кислота (ГЛК) - биоактивные компоненты корня Glycyrrhiza uralensis, представляющие особый интерес для изучения, поскольку проявляют разнообразные виды фармакологического действия, применимые в медицинской практике.

Однако выделение ГЛК из корня солодки традиционным методом является довольно сложным процессом, включающим экстракцию и кислотный гидролиз сырья. Получаемый при гидролизе нативного гликозида агликон, требует трудоемкой очистки [1]. Поэтому актуальной проблемой становится эффективное извлечение ГЛК из корней Glycyrrhiza uralensis.

В рамках данной работы были поставлены следующие цели: выделение (ГЛК) из корней Glycyrrhiza uralensis методами традиционной и субкритических экстракции и гидролиза, анализ эффективности методик.

Для оценки эффективности субкритического гидролиза (СБВ) [1] нами выбрана следующая методика традиционного получения ГЛК [2]. Аликвоту полученного раствора анализировали методом ВЭЖХ.

Таблица 1. Результаты извлечения ГЛК из корней солодки, полученные на жидкостном хроматографе.

Основное вещество	Метод	Среда	Содержание основного вещества, в мг/г	Время, мин
ГЛК	Традиционный гидролиз	HCl	35.3±7.1	720
ГЛК	СБВ гидролиз	H_2SO_4	53.4±6.7	75

Таким образом, была выделена глицирретиновая кислота методами традиционного и субкритического гидролиза.. Из таблицы 1 видно, что содержание ГЛК в 1,5 раза выше, а временные затраты в 9,6 раз меньше в случае СБВ гидролиза. Результаты эксперимента доказывают, что наиболее эффективным и экологически безопасным является гидролиз в субкритических условиях.

Список литературы

[1] Filonova O.V., Lekar A.V., Borisenko S.N., Maksimenko E.V., Vetrova E.V., Borisenko N.I., Minkin V..I. Synthesis of Glycyrrhetinic acid monoglycoside by hydrolysis of Glycyrrhizic acid in subcritical water // Russian journal of physical chemistry B. 2015. V. 9. № 8. P. 1153-1156.

[2] Савченко Л.Н. Интенсификация процесса гидролиза моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты // Журн. химия природных соединений. 1978. Т. 5. №4. С. 531-532.

Изучение процесса восстановительного аминирования карбонильных соединений в проточном режиме при катализе наночастицами никеля

Папутина А.Н., Мохов В.М., Попов Ю.В., Латышова С.Е., Давыдова Т.М.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: paputina.aleks@yandex.ru

Вторичные и третичные амины широко используются в качестве полупродуктов для получения фармакологических препаратов, растворителей, полимеров, красителей, а также сельскохозяйственных химикатов [1, 2].

Одним из широко распространенных методов синтеза аминов является восстановительное аминирование карбонильных соединений [3-5]. Достоинствами данного метода являются возможность получения широкого ряда аминов с различными алкильными группами, определяемыми исходными реагентами, и относительная простота процесса.

Разработка высокоактивных и селективных гетерогенных катализаторов восстановительного аминирования является актуальной задачей. Целью настоящей работы являлось изучение процесса восстановительного аминирования карбонильных соединений при катализе наночастицами никеля, нанесенными на цеолит NaX (Ni^0/NaX), которые ранее показали свою эффективность в процессах гидрирования енаминов и иминов [6].

В качестве исходных карбонильных соединений были использованы альдегиды: 1-бутаналь, изо-бутаналь, бензальдегид. В качестве аминов были взяты 1-бутиламин, циклогексиламин, анилин, пирролидин, гексаметиленимин.

Процесс проводили в токе 10-15-кратного избытка водорода при атмосферном давлении и температуре 140-200 °С в зависимости от температуры кипения используемого субстрата в реакторе вытеснения в присутствии катализатора. В ходе экспериментов было установлено, что применение катализатора Ni^0/NaX в процессах восстановительного аминирования позволяет получать целевые продукты с высокими выходами 85-95% и селективностью 88-100% при температурах 140-200°С и атмосферном давлении водорода.

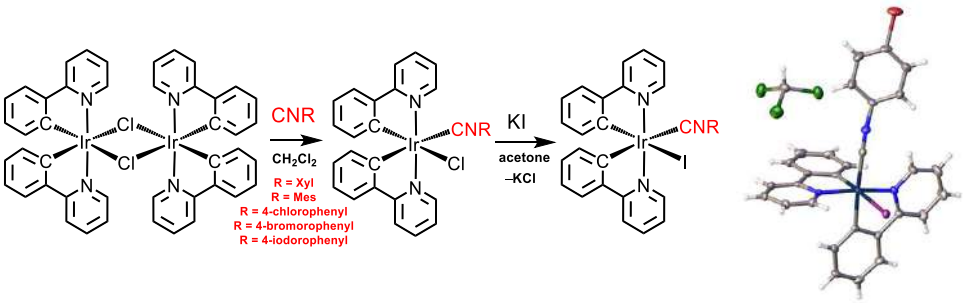
Список литературы

[1] Ward J., Wohlgemuth R. // Curr. Org. Chem. 2010. V. 14. P. 1914-1927.
[2] Nador F., Moglie Y., Ciolino A., Pierini A., Dorn V., Yus M., Alonso F., Radivoy G. // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. P. 3156-3160.
[3] Menche D., Böhm S., Li J., Rudolph S., Zander W. // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 365-369.
[4] Wang C., Pettman A., Basca J., Xiao J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 7548-7552.
[5] Jung Y.J., Bae J.W., Park E.S., Chang Y.M., Yoon C.M. // Tetrahedron. 2003. V. 59. P. 10331-10338.
[6] Попов Ю.В., Мохов В.М., Щербакова К.В., Давыдова Т.М. // Известия ВолгГТУ. серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». 2017. Т. 11. С. 44-47.

Изоцианидные циклометаллированные комплексы иридия(III) с изоструктурной заменов галогенидов и их фотофизические свойства

Парфенова С.Н., Еремина А.А., Кинжалов М.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st049294@student.spbu.ru

Циклометаллированные комплексы иридия состава $[Ir(C^N)_2(L,L')]^Z$ перспективные соединения для применения в OLED, сенсорах на кислород и в качестве биологических меток благодаря способности люминесцировать во всем видимом диапазоне. При этом настройка фотофизических свойств комплексов производится путем варьирования как циклометаллирующих (C^N), так и вспомогательных лигандов (L, L') [1, 2]. В рамках направленного изучения химии комплексов поздних переходных металлов с изоцианидными лигандами, являющимися сильными σ-донорами и оказывающими значительное влияние на электронное строение комплексов, в работе синтезированы две серии новых изоцианидных комплексов иридия(III) с общими формулами $[IrCl(ppy)_2(CNR)]$ и $[IrI(ppy)_2(CNR)]$ (ppy = 2-фенилпиридин-C^2,N', R = 2,4-диметилфенил, 2,4,6-триметилфенил, 4-хлорфенил, 4-бромфенил, 4-иодфенил) и исследованы их фотофизические характеристики. Комплексы $[IrCl(ppy)_2(CNR)]$ синтезированы из биядерного прекурсора $[IrCl(ppy)_2]_2$ путем взаимодействия с соответствующим изоцианидом в растворе CH_2Cl_2. Комплексы $[IrI(ppy)_2(CNR)]$ получены путем замены хлоридного лиганда на йодидный с использованием KI в ацетоне. Соединения охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа (HR-MS ESI$^+$, ИК спектроскопии, ^{1}H, ^{13}C{^{1}H} спектроскопии ЯМР). Структура соединений в твердой фазе подтверждена методом монокристального РСА.



Исследование проведено при поддержке РФФИ (18-33-20073) и Совета по науке при Президенте РФ (МК-4457.2018.3) и с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Образовательный центр по направлению химия».

Список литературы

[1] Islamova R.M., Dobrynin M.V., Vlasov A.V., Eremina A.A., Kinzhalov M.A., Kolesnikov I.E., Zolotarev A.A., Masloborodova E.A., Luzyanin K.V. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 5843–5846.
[2] Katlenok E.A., Kinzhalov M.A., Eremina A.A., Baychurin R.I., Balashev K.P. // Optics and Spectroscopy. 2017. V. 122. P. 723–728.

Синтез блок-сополимера бутилакрилата с сополимером метилметакрилат-винилбутиловый эфир, полученного с использованием инициирующей системы триэтилборан – кислород

Пегеев Н.Л.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nikita.pegeev@mail.ru

Модификация свойств полимерных материалов путём разработки подходов к проведению синтеза сополимеров с использованием радикальных инициаторов различного типа является насущной проблемой. Использование возможности инициирования полимеризации за счет лабильных концевых связей «живых» полимеров позволяет получать сополимеры с новыми свойствами. При компенсационной сополимеризации метилметакрилата с винилбутиловым эфиром в присутствии триэтилборана отмечены изменения молекулярно-массовых характеристик, свойственные для «живых» процессов. Аналогичные закономерности были отмечены в работе [1], полученные для сополимеров бутилакрилата и винилбутилового эфира.

Целью данной работы является получение терполимера со звеньями мономеров метилметакрилат (ММА), винилбутиловый эфир (ВБЭ), бутилакрилат (БА) путем добавления БА к сополимеру ММА-ВБЭ, который получен в присутствии триэтилбора (ТЭБ) и является макроинициатором за счет лабильных связей бороксильного радикала с макрорадикалом ММА.

При проведении сополимеризации ММА с ВБЭ в избытке последнего с использованием инициатора ТЭБ-кислород, происходит медленное нарастание массы и среднечисленной молекулярной массы сополимеров, смещение кривых молекулярно-массового распределения в область больших значений молекулярных масс. В данной работе был проведен синтез сополимеров ММА с ВБЭ компенсационным способом в присутствии ТЭБ-кислород как инициирующей системы. Затем для подтверждения того, что такие сополимеры являются макроинициаторами за счет лабильной связи, образующейся путем взаимодействия бороксильного радикала с инициирующим или растущим радикалом, к полученным образцам сополимеров ММА-ВБЭ добавили порцию БА в растворе ВБЭ. Полученные блок-сополимеры были охарактеризованы по составу методом ИК-спектроскопии и по молекулярно-массовому распределению методом гель-проникающей хроматографии.

Список литературы

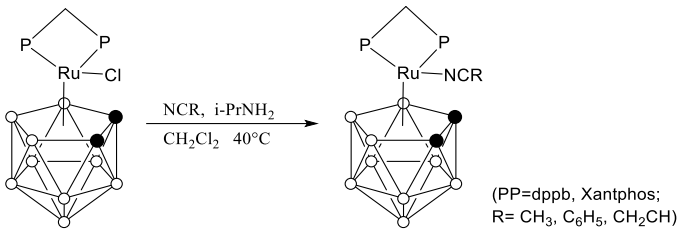
[1] Семенычева Л.Л., Маткивская Ю.О., Валетова Н.Б., Часова Ю.О., Пегеев Н.Л., Элоян А.Л., Курский Ю.А., Мойкин А.А. Особенности компенсационной сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром в присутствии триэтилбора // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 9. С. 1660-1664.

Синтез и исследование новых металлакарборановых комплексов рутения (II)

Пенкаль А.М., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
E-mail: asya669pn@gmail.com

Комплексы переходных металлов являются эффективными катализаторами различных превращений в органическом синтезе. Разработка новых металлокомплексов позволило осуществить контролируемую радикальную полимеризацию в контролируемом режиме, приводящую к образованию полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. Перспективными соединениями для использования в катализе полимеризации по механизму ATRP являются комплексы металлов с лабильными лигандами, которые за счет легкого отщепления последних генерировать координационно-ненасыщенные частицы, принимающие непосредственное участие в каталитических процессах.

В данной работе проведен синтез комплексов Ru(II) с лабильными нитрильными лигандами на основе их хлорсодержащих аналогов. При взаимодействии комплексов Ru(III) с изопропиламином и соответствующим нитрилом в хлористом метилене при 40°C была получена серия новых соединений с выходами до 80%. Новые металлакарбораны выделены в виде желтых кристаллических веществ:



Чистота полученных продуктов подтверждена методом ВЭЖХ. Комплексы были охарактеризованы методами двумерной спектроскопии ЯМР на ядрах водорода и углерода, а также ИК-спектроскопией, времяпролетной масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Показано, что растворение полученных соединений в слабополярных растворителях сопровождается диссоцацией нитрильного лиганда и взаимодействием с кислородом воздуха, образуя соответствующие кислородсодержащие комплексы. Электрохимический анализ соединений показал обратимый характер перехода Ru(II) – Ru (III), что создает благоприятные предпосылки для их применения в катализе полимеризационных процессов по механизму с переносом атома.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 18-73-10092).

Синтез 3(5)-(4-хлорфенил)-4-нитрозо-5(3)-пиридин-4-ил-1Н-пиразола

Персидская Д.И., Заборцева Ю.А., Кукушкин А.А., Роот Е.В.
Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия
E-mail: Percedes@mail.ru

Нитрозопиразолы являются ценными полупродуктами, для получения аминопиразолов, которые обладают положительной биологической активностью [1]. Введение пиридинового и галогенсодержащего заместителей в пиразольное ядро может существенно увеличить положительную биологическую активность или придать новые полезные свойства. Несмотря на большое количество синтезированных пиразолов [2], одновременное введение пиридинового цикла и *п*-хлорфенильного заместителя в пиразольное ядро до настоящего времени не было осуществлено.

Поэтому целью работы стало получение 3(5)-(4-хлорфенил)-4-нитрозо-5(3)-пиридин-4-ил-1*Н*-пиразола.

Для этого использовали изонитрозо-β-дикетон (I) содержащий γ-пиридиновый и хлорсодержащий фрагменты:

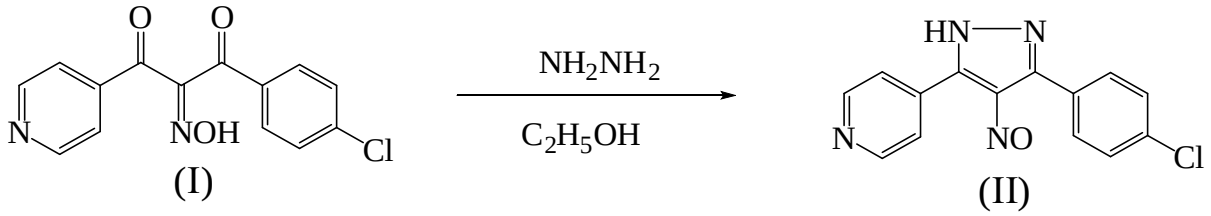


Рис. 1. Схема синтеза 3(5)-(4-хлорфенил)-4-нитрозо-5(3)-пиридин-4-ил-1Н-пиразола.

Циклоконденсацию 2-гидроксимино-1-пиридин-4-ил-3-пара-хлофенил пропантриона-1,2,3 с гидразином проводидили при комнатной температуре в течение 6 часов при эквимолярном соотношении реагентов в спиртовом растворе. В результате реакции выпали кристаллы зеленого цвета (II), которые отфильтровали, промыли спиртом.

Строение впервые синтезированного 4-нитрозопиразола (II) подтверждено методами ЯМР ^{1}Н и ^{13}С-спектроскопии и ВЭЖХ/МС.

Список литературы

[1] Солдатенков А.Т. Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Мир, 2003, 19.

[2] Кукушкин А.А., Роот Е.В., Субоч Г.А., Гончаров Е.В., Гончарова Л.А. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2012. Том 55. №8. С. 124-125.

Влияние природы полиэфирной и диизоцианатной составляющих на структурно-механические свойства литьевых полиуретанов

Петренко К.В.[1], Шарипова А.Г.[2], Рылкина М.В.[1]
[1]*Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия*
[2]*ООО НПФ «Полипласт», Ижевск, Россия*
E-mail: petrenkocris@gmail.com

Износ – прогрессирующая потеря материала с поверхности в результате контакта с другой поверхностью. Темп изнашивания оценивается интенсивностью износа, а сопротивление этому явлению называется износостойкостью.

В настоящей работе рассматривается абразивный износ, который является наиболее опасным видом износа. На данный момент не существует общей теории абразивного изнашивания из-за сложности и нестационарности процесса, его случайного характера. Объектами исследования были выбраны литьевые полиуретаны (ПУ), которые обладают уникальным сочетанием высокой износостойкости наряду с высокими эластичностью и твердостью, высокими прочностными характеристиками. Изделия из ПУ часто эксплуатируются в условиях интенсивного абразивного воздействия. Однако однозначных выводов в литературе о влиянии структуры и свойств на величину износостойкости нет. Поэтому актуальным является установление взаимосвязи между химическим составом, структурой и физико-механическими свойствами ПУ, а также поиск оптимальных рецептур получения ПУ-материала с высоким комплексом упруго-эластических и эксплуатационных характеристик, включающих высокую стойкость к абразивному износу.

В данной работе для синтеза литьевых ПУ использовали сложные и простые полиэфиры, диизоцианаты (2,4-толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ), ТДИ 80/20 (смесь изомеров 2,4- и 2,6-ТДИ в соотношении 80 и 20 % масс.) и 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ)) и отвердители цепи. Стандартные физико-механические испытания эластомеров проводили согласно ГОСТам. Молекулярную массу полимерной цепи между узлами разветвления (M_c) определяли методом равновесного модуля. Было выявлено, что наиболее износостойкими являются ПУ на основе МДИ, который имеет жесткую структуру, благодаря наличию двух ароматических ядер в молекуле, что способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей. Стойкость к истиранию уменьшается в ряду МДИ, 2,4-ТДИ, ТДИ 80/20, т. е. по мере увеличения твердости и степени поперечного сшивания. ПУ на основе сложных полиэфиров имеют более высокие значения физико-механических показателей по сравнению с ПУ на основе простых полиэфиров, вследствие более сильных межмолекулярных взаимодействий. Уменьшение молекулярной массы простого полиэфира приводит к значительному увеличению прочности материала, его износостойкости.

Использование солей металлов переменной валентности в качестве окислителей в реакциях окислительного C-S кросс-сочетания

Пиргач Д.А.[1], Паршин В.Д.[1], Климова Т.А.[1], Терентьев А.О.[1,2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: dimapirgach@yandex.ru

Одним из наиболее перспективных из современных подходов в органическом синтезе является кросс-сочетание. В настоящее время этот термин объединяет в себе группу реакций, в результате протекания которых две органические молекулы сочетаются между собой, образуя продукт их сочетания – более сложную структуру. По причине большого разнообразия способов сочетания эти реакции нашли широкое применение в различных областях, таких как фармацевтическая, агрохимическая и пищевая промышленность [1].

Альтернативой традиционным методам стали реакции окислительного кросс-сочетания. Их отличительной особенностью является то, что активная частица генерируется *in situ* под действием окислителя. Для таких реакций характерна высокая атомная эффективность, а также отсутствие необходимости предварительной функционализации исходных соединений, что является необходимым в традиционных подходах к реакциям кросс-сочетания. Во многих случаях реакции окислительного сочетания являются экологически безопасными и соответствуют требованиям зеленой химии [2].

В настоящей работе обнаружен процесс окислительного C-S кросс-сочетания под действием солей металлов переменной валентности (Рисунок 1). В качестве C-реагентов были использованы различные дикарбонильные соединения: кетоэфиры и дикетоны. Данный процесс протекает под действием солей металлов переменной валентности в качестве окислителей. В оптимальных условиях был получен широкий структурный ряд продуктов окислительного C-S кросс-сочетания с выходами от умеренных до высоких.

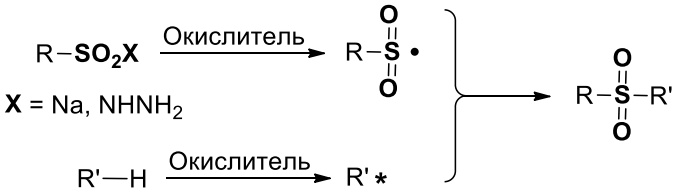


Рисунок 1. Реакция окислительного C-S кросс-сочетания.

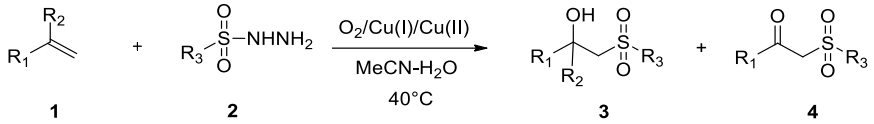
Список литературы

[1] Beletskaya I. P., Ananikov V. P. Transition-metal-catalyzed C-S, C-Se, and C- Te bond formation via cross-coupling and atom-economic addition reactions // Chemical reviews. 2011. V. 111. №. 3. P. 1596-1636.
[2] Li C. J. Cross-dehydrogenative coupling (CDC): exploring C-C bond formations beyond functional group transformations // Accounts of chemical research. 2008. V. 42. №. 2. P. 335-344.

Оксисульфонилировние стиролов сульфонил гидразидами под действием солей меди (I)

Пиргач Д.А.[1], Паршин В.Д.[1], Климова Т.А.[1], Терентьев А.О.[1,2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
E-mail: dimapirgach@yandex.ru

В настоящее время β-гидроксисульфоны применяются как структурные фрагменты веществ с различными видами биологической активности [1]. Традиционно такие соединения получают через нуклеофильное присоединение сульфинатов к эпоксидам, восстановлением β-кетосульфонов, а также гидроксилированием α,β-ненасыщенных сульфонов. Как правило, для образования связи углерод-гетероатом используются реакции окислительного сочетания. Для проведения таких превращений применяются различные окислители, такие как соли металлов переменной валентности, пероксиды , а также системы на основе I_2/TBHP. В данной работе обнаружен процесс окислительного сочетания, позволяющий получать β-гидроксисульфоны и β-кетосульфоны путем оксисульфонилирования стиролов **1** сульфонил гидразидами **2** под действием системы O_2/Cu(I) (Рис. 1), трансформирующаяся в ходе реакции в систему O_2/Cu(I)/Cu(II). Именно наличие в растворе одновременно ионов Cu(I) и Cu(II) делает возможным получение β-гидроксисульфонов в качестве основных продуктов реакции.



R_1=Ar; R_2=H, Alk; R_3=Ar

Рис. 1. Оксисульфонилирование стиролов.

В оптимальных условиях был получен широкий структурный ряд β-гидроксисульфонов и β-кетосульфонов с выходами от 32 до 93% и от 18 до 36% соответственно. Во всех примерах, вне зависимости от природы заместителя в ароматическом ядре, преимущественно получается гидроксисульфон; мольное соотношение гидроксисульфон **3** / кетосульфон **4** в большинстве случаев составило 2:1.

Список литературы

[1] Eto H., Kaneko Y., Takeda S., Tokizawa M. New Antifungal 1,2,4-Triazoles with Difluoro(substituted sulfonyl)methyl Moiety // Chemical & Pharmaceutical Bulletin. 2001. №49(2). P. 173-182.

[2] Furr B. J. A. “Casodex” (ICI 176,334) – A New, Pure, Peripherally-Selective Anti-Androgen: Preclinical Studies // Hormone Research in Paediatrics. 1989. V. 32. №1. P. 69-76.

Криоструктурированные материалы на основе поливинилового спирта и гидроксиапатита для регенерации костной ткани

Пляскина А.А., Калачикова П.М., Лыткина Д.Н.
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: n08.paa1996@gmail.com

Одна из ключевых задач регенеративной медицины – создание материалов для костей, обеспечивающих регенерацию собственных тканей организма. Такие материалы должны обладать соответствующими механическими свойствами и микроструктурой, способствующей прикреплению и росту клеток, образованию новой ткани.

Наиболее прогрессивным для решения задач регенеративной медицины является подход получения композиционных материалов на основе биосовместимых полимеров и неорганических наполнителей, такие как гидроксиапатит и поливиниловый спирт (ПВС) [1, 2]

Целью данной работы являлось разработка новых методов получения композитов криогелей поливинилового спирта / гидроксиапатита и исследование их физико-химических свойств.

Для улучшения различных параметров гидроксиапатит получали сразу в среде ПВС. К водному раствору нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ добавляли водный раствор ПВС. К полученной смеси добавляли водный раствор гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$. Полученную суспензию нагревали при перемешивании и охлаждали до комнатной температуры. Далее следовали три цикла замораживания-оттаивания, для перехода водного раствора ПВС в криогель.

По данным инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа не было выявлено образования устойчивых химических связей между компонентами в материалах. При использовании данного метода, образования фазы гидроксиапатита, а также кристаллической фазы поливинилового спирта не зафиксировано. Полученные фосфаты кальция являются промежуточными компонентами гидролиза $Ca_3(PO_4)_2$ до гидроксиапатита. На спектрах присутствуют основные линии характерные для исходных компонентов. Композиты относятся к мезопористым материалам, размер пор является подходящим для васкуляризации.

Список литературы

[1] Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate bioceramics // Ceramics International. 2015. Vol. 41. P. 13913-13966.

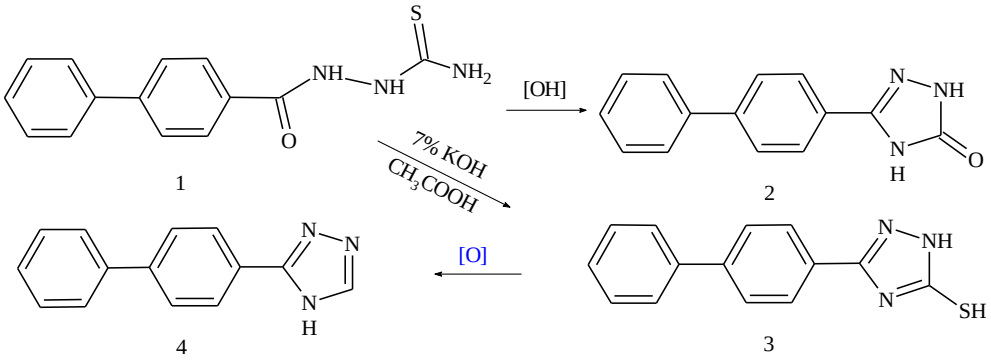
[2] Chang W. Biomimetic composite scaffolds based mineralization of hydroxyapatite on electrospun calcium-containing poly(vinyl alcohol) nanofibers // Materials Science and Engineering C. 2013. P. 4369–4376.

1-(1,1’-бифеноил-4)-тиосемикарбазид в реакции циклодегидратации

Кечина Е.В., Попова Ю.В.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: julia_popova7806@mail.ru

Пятичленные полиазольные гетероциклы обладают выраженной противовирусной и противоопухолевой активностью [1]. Электронные свойства биарил-1,2,4-триазолов и тетразолов мало изучена [2].

Циклизация тиосемикарбазида 1,1’-бифенилкарбоновой кислоты (ТСК) в серной кислоте приводит к образованию бифенил-(1,3,4-тиазол-2-ил)амина. Щелочная циклодегидратация ТСК с дальнейшей обработкой уксусной кислотой позволяет выделить 3-(бифенил-4)-1,4-(дегидро-1Н-1,2,4-триазол-5-ил)тион, способный к тион-тиольной таутомерии.



Окисление тион-тиола H_2O_2 сопровождается образованием 4-триазолилбифенила (4). Производные 1,1’-бифенила высвечиваются в синей области видимого спектра.

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

Список литературы

[1] Шелал И.Л. Синтез 4-(3-пиридил)-1,2,4-триазолилтиона-3 // Известия вузов. 1997. Т. 40. №3. С. 125-128.
[2] Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – М.: Химия. 1984. 336 с

Влияние содержания воды в органо-водных смесях на выходы метил 2-оксо-3Н-азепина-3-карбоксилата

Пронина А.Л., Давыдов Д.А., Будруев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nastenkapronina@bk.ru

В предварительных исследованиях нами было обнаружено, что увеличение содержания воды в органо-водной смеси приводит к уменьшению выходов 2-оксо-3Н-азепина **2** - продукта нуклеофильного присоединения воды к короткоживущему интермедиату **B**, образующемуся при фотолизе ароматического азида **1** (Схема 1.).

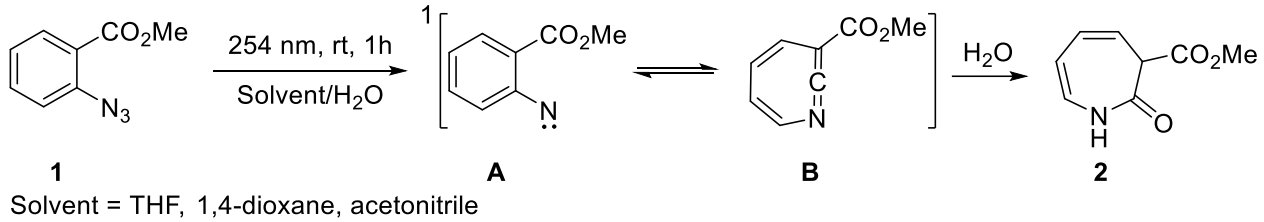


Схема 1.

Уменьшение эффективности образования 2-замещенных 3Н-азепинов обусловлено увеличением времени жизни интермедиата **B** при его сольватации с молекулами органического растворителя [1].

В этой работе определено оптимальное соотношение органический растворитель : вода для получения гетероцикла **2** с использованием ТГФ, 1,4-диоксана и ацетонитрила. Было показано, что выходы соединения **2** достигают максимума при 16% воды и уменьшаются при увеличении содержания воды в реакционной смеси.

В ходе исследования установлено, что увеличение содержания воды приводит к росту выходов первичных аминов **3**. По-видимому, это связано с вовлечением триплетного нитрена **C** в образование первичных аминов [2] (Схема 2.).

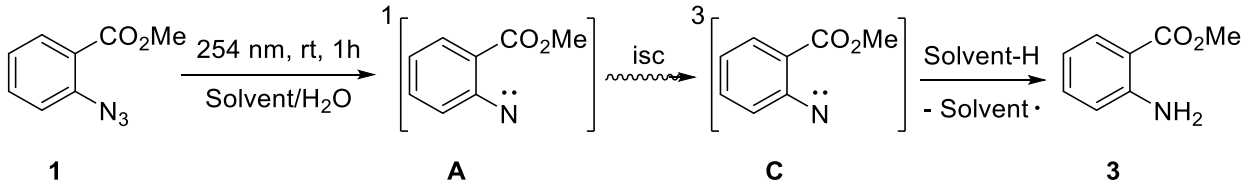


Схема 2.

Список литературы

[1] Sundberg R.J., Heintzelman R.W. // J. Org. Chem. 1974. V. 39(17). P. 2546-2552.
[2] Platz M.S. Nitrenes // Reactive Intermediate Chemistry. 2003. P. 501-559.

Конкурентное образование 2-оксо-азепинов и 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-b]хиназолинов в органо-водных смесях

Пронина А.Л., Давыдов Д.А., Будруев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nastenkapronina@bk.ru

Впервые 6-замещенные 12-оксо-6,12-дигидроазепино[2,1-b]хиназолины были получены при фотолизе 2-замещенных арилазидов с антраниловой кислотой в смеси ТГФ : вода (1:1, v/v). В этих условиях выходы гетероцикла **4** были невысокие, и основным побочным соединением являлся 2-оксо-3Н-азепин - продукт нуклеофильного присоединения воды к интермедиату **C**. Цель данной работы состояла в оптимизации условий синтеза азепино[2,1-b]хиназолина **4**.

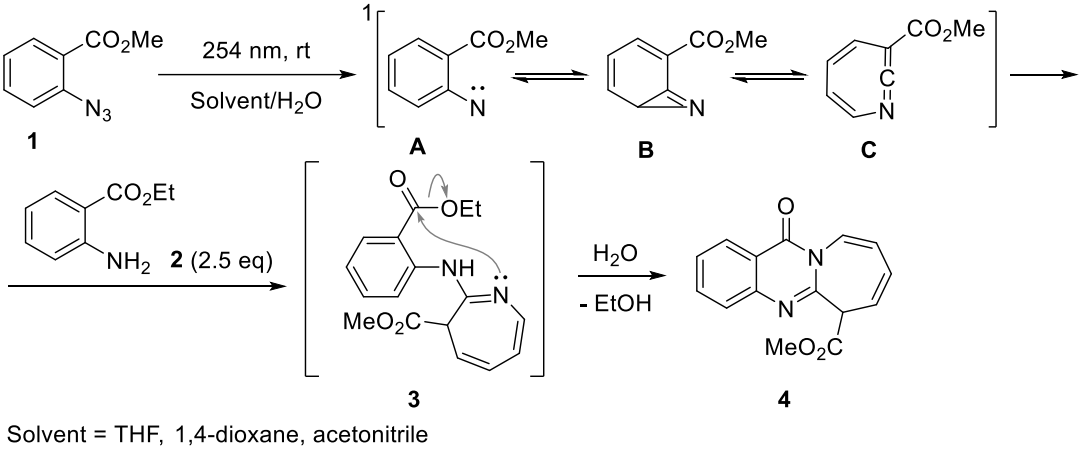


Схема 1.

В сухих растворителях выходы гетероцикла **4** были малы и росли с увеличением содержания воды в реакционной смеси. При 75% содержании воды, на пределе растворимости реагентов, выходы были максимальны.
Механизм синтеза соединения **4**, вероятно, состоит в каскадной 4π/6π-электроциклизации интермедиатов **A**, **B**, **C** и нуклеофильного присоединения к кетенимину **C** амина **2** с образованием азепина **3**. Закрытие хиназолинового кольца, скорее всего, является внутримолекулярным нуклеофильным замещением азепином этокси-группы у карбонильного фрагмента, на который, очевидно, влияет природа растворителя. В смеси с большим содержанием воды замыкание цикла ускоряется, а в сухих растворителях замедляется. Это и приводит к уменьшению выходов азепино[2,1-b]хиназолина **4** в сухих растворителях. Для проверки этого предположения в облученную смесь добавляли 4-х кратный объем воды и выдерживали при комнатной температуре в течение 4 часов. Анализ показал существенный рост выходов продукта **4** в сухих растворителях при незначительном изменении его количества в смесях с большим содержанием воды, что подтвердило наше предположение о независимости последней реакции формирования хиназолинового кольца.

Синтез биодеградируемого привитого сополимера коллагена и полиметилметакрилата

Пряжникова М.И.[1], Кузнецова Ю.Л.[2]
[1]*Школа № 30 им. Л. Л. Антоновой, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

Актуальной задачей современной химии является создание биодеградируемых полимеров, способных при соответствующих условиях разлагаться на безвредные для окружающей среды компоненты. Все полимеры можно разделить на 2 класса: природные и синтетические. Природные легко разлагаются под влиянием окружающей среды, и их использование способно облегчить экологическую обстановку, за счет производства полимеров из возобновляемых ресурсов. Однако у них есть ряд недостатков, например, хрупкость и неустойчивость во влажной среде. Синтетические полимеры, наоборот, обладают хорошими физико-механическими свойствами, но с трудом утилизируются. Поэтому интерес исследователей направлен на совмещение желаемых характеристик путем синтеза гибридных материалов. Синтезируемый сополимер коллагена и полиметилметакрилата должен обладать лучшими характеристиками, по сравнению с его составляющими. В настоящей работе была осуществлена прививка полиметилметакрилата на рыбный коллаген под действием инициирующей системы триалкилборан – кислород [1]. Коллаген выделяли из кожи трески по запатентованной методике [2]. Для проведения прививочной полимеризации метилметакрилата уксуснокислую дисперсию с массовой долей коллагена 1 % обрабатывали трибутилбораном, затем добавляли метилметакрилат. Все операции проводили в токе аргона при постоянном перемешивании в течении 3.5 часов, температура процесса варьировалась в пределах 25-60ºС. После окончания полимеризации и отделения гомополимера полиметилметакрилата получена белая суспензия, ИК-спектр которой содержит полосы поглощения, относящиеся как к полиметилметакрилату, так и к коллагену. Лиофильная сушка суспензии позволяет получить пористый продукт, включающий от 35 до 60 % полиметилметакрилата в зависимости от температуры синтеза сополимера. Предполагается, что трибутилборан при взаимодействии с коллагеном образует реакционноспособные группы, отвечающие за сополимеризацию по механизму обратимого ингибирования. Образование гомополимера происходит по схеме, описанной в работе [1]. Сополимер коллагена и полиметилметакрилата может найти применение в производстве защитных покрытий, клеевых композиций и упаковочного материала, который не будет представлять ни экологической, ни медицинской опасности, за счет быстрой биодеградации на безвредные компоненты, после выхода срока эксплуатации.

Список литературы

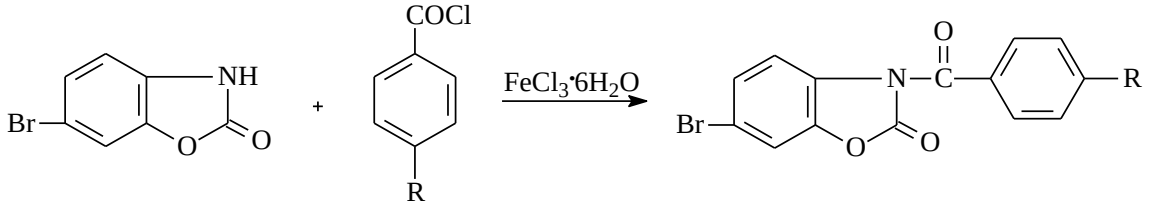
[1] Заремский М.Ю. и др. // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т. 55. С. 601-605.
[2] Семенычева Л.Л. и др. // Патент РФ № 2567171, 2014.

Каталитическое ацилирование 6-бромбензоксазолин-2-она хлорангидридами ароматических кислот

Раджабова С.Ю., Тахиров Ю.Р., Курязов Р.Ш., Садикова С.Б.
Ургенчский Государственный университет, Ургенч, Узбекистан
E-mail: yuldash_78@mail.ru

Ранее нами была показана возможность ацилирования бензоксазолин-2-онов [1,2] и бензимидазолин-2-онов [3] хлорангидридами ароматических кислот с использованием малых количеств катализаторов в нитробензоле. Однако данные реакции проводятся при температуре 200-210^{0}С и отгонка нитробензола очень затруднена, что приводит к осмолению продуктов. Поэтому представлялось интересным осуществить эти реакции и в без растворителя и сопоставить полученные данные.

Реакции 6-бромбензоксазолин-2-она **(1)** с хлорангидридами ароматических кислот **(2-6)** в присутствии 1•10^{-2} молей $FeCl_3$•$6H_2O$ проводили без растворителя при температуре 150-160^{0}С. В результате реакций синтезированы соответствующие 3-ароил-6-бромбензоксазолин-2-оны.



1 **2-6** **7-11**

2,7 R=H, **3,8** R=CH_3, **4,9** R=OCH_3, **5,10** R=Br, **6,11** R=NO_2;

Выявлены оптимальные условия реакции ацилирования и определена граница применения малого количества катализатора. Как показали наши исследования, реакции проведенные при мольном соотношением реагентов 1:2-6:$FeCl_3$•$6H_2O$=1:1,5:1·10^{-2} в без растворителя протекают при более низкой температуре (150-160^{0}С). По данному методу выходы соединений **7-11** выше, чем проведенных с использованием нитробензола.

Строение синтезированных соединений доказана методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Температура плавление соединений **7-11** идентичны с приведенными в литературах [2], но полученных другим способом.

Список литературы

[1] Тахиров Ю.Р., Душамов Д.А., Мухамедов Н.С., Шахидоятов Х.М. // Химия и химическая технология. Ташкент. 2009. №3. С. 34-35.
[2] Тахиров Ю. Р., Курязов Р.Ш., Садикова С.Б. // Научный вестник СамГУ. 2018. №1. С.100-104.
[3] Якубов У.Х., Тахиров Ю.Р., Душамов Д.А., Мухамедов Н.С. // Узбекский химический журнал. 2008. № 6. С. 8-12.

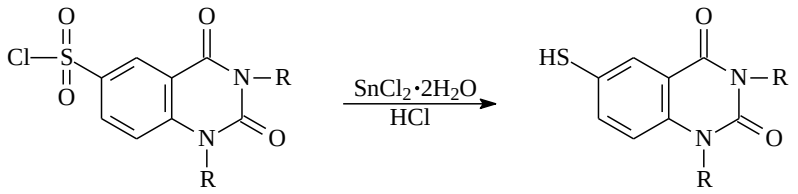
Восстановление 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионов

Раджабова С.Ю., Курязов Р.Ш., Тахиров Ю.Р., Киличев К.С.
Ургенчский Государственный университет, Ургенч, Узбекистан
E-mail: k.rustam80@rambler.ru

Ранее нами было исследовано взаимодействие хиназолин-2,4-дионов и его 1,3-диалкилпроизводных с хлорсульфоновой кислотой и синтезированы соответствующие 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионы [1-3]. В продолжении исследований по химической модификации этого класса соединений нам представлялось интересным изучить их поведение в другом направлении, т.е. восстановлении сульфохлоридов до соответствующих меркаптопроизводных.

С целью синтеза новых производных хиназолин-2,4-диона и создания новых реакционных центров представлялось интересным изучить восстановление 6-хлорсульфонилхиназолин-2,4-дионов.

В качестве восстановителей мы пробовали несколько вариантов (боргидрид натрия, красный фосфор и иод, цинк и соляная кислота, хлорид олова (II) и соляная кислота). При этом самые хорошие результаты получены при восстановлении сульфохлоридов **1-4** с $SnCl_2{\cdot}2H_2O$ проводили в концентрированной соляной кислоте при температуре 50-60 ^{0}C. В результате реакции получены соответствующие 6-меркаптохиназолин-2,4-дионы **5-8** с высокими выходами.



1-4 **5-8**

1,5 R=H; **2,6** R=CH_3; **3,7** R=н-C_3H_7; **4,8** R=н-C_4H_9

Строение синтезированных соединений доказано с помощью ИК-, ^{1}H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Список литературы

[1] Курязов Р.Ш., Мухамедов Н.С., Шахидоятов Х.М. // Хим.гетероцикл. соедин. 2008. №3. С. 420-427.
[2] Курязов Р.Ш., Мухамедов Н.С., Шахидоятов Х.М. // Хим.гетероцикл. соедин. 2009. №12. С. 1870-1877.
[3] Курязов Р.Ш., Душамов Д.А., Мухамедов Н.С., Шахидоятов Х.М. // Тезисы докладов V-Республиканской конференции молодых ученых «Актуальные проблемы биоорганической химии». 2006. Наманган, Узбекистан. С. 39-40.

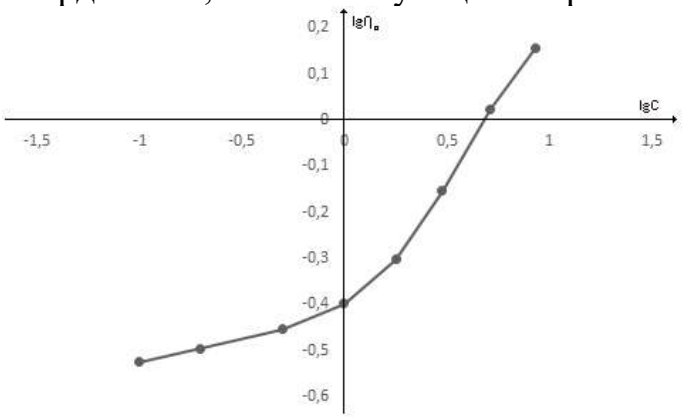
Реологические свойства растворов цитрусового пектина

Рафикова Г.М.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: rafikovagaliya@mail.ru

Одним из важнейших свойств пектинов является их гелеобразующая способность. На этом свойстве основан лечебный эффект пектина. Попадая в желудочно-кишечный тракт, пектин, разбухая, образует гели, которые, продвигаясь по кишечнику, захватывают токсичные вещества, в результате образуются нерастворимые комплексы, которые, не всасываясь в слизистую оболочку желудочно-кишечного тракта, выводятся из организма.

Для изучения процессов гелеобразования пектинов целесообразно проведение реологических исследований с использованием современных реометров на воздушных подшипниках, работающих как в сдвиговом, так и в осцилляционной режиме. В данной работе реологические исследования растворов цитрусового пектина проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III при 25°C в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0.1 до 100 $с^{-1}$.

На рисунке 1 представлены зависимости наибольшей ньютоновской вязкости η от концентрации пектина в растворе в двойных логарифмических координатах. По мере увеличения концентрации макромолекулы начинают взаимодействовать друг с другом, вызывая рост вязкости, вследствие повышения сопротивления их движению [1]. При последующем увеличении концентрации полимера в растворе происходит формирование флуктуационной сетки зацеплений и переход в полуразбавленный режим со сменой механизма переноса с трансляционного на рептационный. Данный факт сопровождается и появлением излома при концентрации полимера ≈ 1 % мас. на кривой зависимости вязкости от концентрации в двойных логарифмических координатах, соответствующего образованию сетки зацеплений.



Следовательно, растворы с более высокой концентрацией пектина, характеризующиеся повышенным значением вязкости, могут быть основой для гелеобразующих композиций.

Рис.1. Концентрационные зависимости наибольшей ньютоновской вязкости для растворов цитрусового пектина

Список литературы

[1] Андреева А.С., Фоменков А.И., Исламов А.Х. // Высокомолекулярные соединения. 2005. Т. 47. № 2. С. 173-231.

Синтез и исследование основных свойств кремнийорганических полимеров

Рахимов Ф.Ф., Ахмедов В.Н., Махмуджонов С.
Бухарский инженерно-технологический институт, Бухара, Узбекистан
E-mail: voxid@mail.ru

Известные силиконы обладают целым рядом ценных свойств: высокая теплостойкость, морозостойкость, влагостойкость исветостойкость. Силиконы проникли буквально во все отрасли народного хозяйства. Также к настоящему времени широкое распространение получили металлсодержащие мономеры. Благодаря ионам металла, они чрезвычайно реакционноспособны и являются наиболее перспективными. В связи с этим, исследование металлсодержащих элементоорганических мономерных комплексов представляет теоретический и практический интерес.

Для получения металлорганических мономерных силоксанов синтезирован винилэтинилмагнийбромид ($CH_2 = CH - C \equiv C - MgBr$). Согласно методике, при тщательном охлаждении смесью снега и $CaCI_2$ при постоянном перемешивании в эфирном растворе этилмагнийбромида по каплям вводили газообразныйвинилацетилен в тройном объеме эфира. Продолжительность реакции составляла около 5.0 часов. Выход составляет 67%. Полученный продукт винилэтинилмагнийбромид обладал хорошей растворимостью в диэтиловом эфире.

Для синтеза винилэтинилтриэтоксисилана в четырехгорлую колбу объемом 1000 мл снабженную механической мешалкой с затвором, термометром, капельной воронкой и дефлегматором заливали 210 мл (2.0 моль) этилового эфира (или других растворов: бензол, ТГФ и т.д) и при перемешивании приливали 110 мл (1.0 моль) тетраэтоксисилан. Затем поднимали температуру до 45-50℃ и туда же, по порциям загружали 140 мл (1,0 моль) винилэтинилмагнийбромид в течении 45-50 мин. Далее при интенсивном перемешивании температуру поднимали до 55-60℃, и реакция продолжалась еще 4.0-5.0 часов. По истечении указанного времени останавливали мешалку, давали остыть в течении 2.0 часа и охлаждали до 10.0±2.0℃. Отгонку растворителя этилового эфира осуществляли при температуре 35.6℃ (или бензола при 80.1℃) вакуумной перегонкой с помощью вакуумного насоса с давлением для этилового эфира 1.8-2.0 или бензола 5.0-5.2 мм.рт.ст. Затем целевой продукт поливинилэтинилтриэтоксисилана подвергали к ректификации, при этом получен продукт поливинилэтинилтриэтоксисилана с этиловым эфиром 150 мл (50%) или бензолом 140 мл (48%) $n^{20}D$ 1.4560; d_4^{20}1.0183.

Контролируемый синтез сополимеров на основе стеарилметакрилата и винилацетата в присутствии дитиобензоата

Рашмакова А.Е., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: anastasiarashmakova@yandex.ru

В настоящее время, одним из наиболее эффективных методов получения полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками является контролируемая радикальная полимеризация (КРП). Среди известных методов КРП направление радикальной полимеризации с участием агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ) имеет несомненные преимущества. Установлено, что эффективными реагентами передачи цепи по механизму ОПЦ являются различные дитиоэфиры, дитиокарбаматы, тритиокарбаматы и ксантанаты. Их применение позволяет успешно управлять параметрами молекулярно-массового распределения и молекулярной архитектурой. С применением подхода обратимой передачи цепи разработана методика получения сополимеров на основе стеарилметакрилата и винилацетата. В качестве регулятора полимеризации был выбран ОПЦ-агент пропил-2 цианодитиобензоат (ПТБ), используемый в концентрации 0.5·10-2 моль/л. Синтез сополимеров осуществлялся в присутствии 10^{-2} моль/л традиционного радикального инициатора динитрила азоизомасляной кислоты при температуре 80°С. В присутствии ПТБ процесс сополимеризации реализуется в контролируемом режиме. Установлено, что молекулярная масса синтезируемых сополимеров линейно возрастает с увеличением конверсии. При этом коэффициенты полидисперсности образцов составляют значения 1.24-1.69. Также было показано, что содержание винилацетата в сополимерах линейно увеличивается с ростом конверсии. Варьирование концентрации ПТБ, условий синтеза (полимеризация в растворе или в массе) позволяет получать полимеры с различными молекулярными массами и различным содержанием винилацетата в составе сополимера. Данный факт является важным преимуществом при создании депрессорно-диспергирующих присадок к дизельным топливам на основе сополимеров стеарилметакрилата и винилацетата. Результаты исследования низкотемпературных свойств дизельного топлива в присутствии синтезированных сополимеров представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерений.

№	M_n, kDa	%BA	C, ppm	ТЗ,°С
Чистое дизельное топливо				-18.3
1	49	17	400	-22.9
2	72	17	400	-22.4

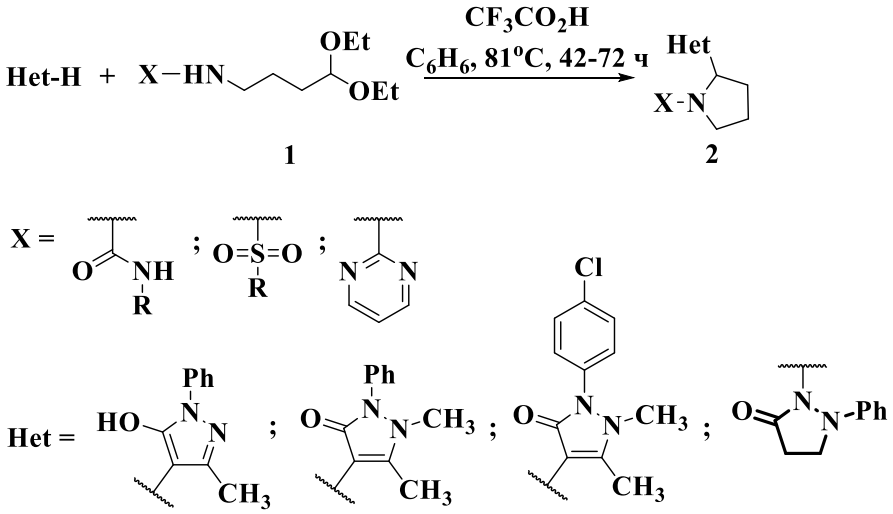
Изученные сополимеры позволяют достичь депрессии температуры застывания на 4-4.5°С.

Синтез новых 2-пиразолилпирролидинов на основе кислотно-катализируемой реакции производных 4,4-диэтоксибутан-1-амина с пиразолонами

Ризбаева Т.С., Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
E-mail: rizbaeva.tanzilya.92@mail.ru

Среди огромного разнообразия гетероциклических соединений особый интерес представляют пирролидины, содержащие во втором положении гетероциклические фрагменты, поскольку многие них проявляют высокую фармакологическую активность.

Ранее в нашей группе был разработан удобный и простой в исполнении метод синтеза 2-арилпирролидинов на основе кислотно-катализируемой реакции 1-(4,4-диэтоксибутил)мочевин с фенолами [1,2]. Учитывая, что енольная форма пиразол-5-она может рассматриваться как ароматический гидроксипиразол, мы предположили, что эти соединения могут быть использованы в качестве гетероциклического аналога фенола в реакциях с ацеталями. Действительно, оказалось, что взаимодействие 1-(4,4-диэтоксибутил)мочевин **1а** и 1-(4,4-диэтоксибутил)сульфонамидов **1б** с пиразол-5-онами приводит к образованию ранее неизвестных 2-пиразолилпирролидинов **2**. Кроме того, было обнаружено, что в реакцию с ацеталями **1** вступает и насыщенный гетероцикл – 1-фенил-3-пиразолидон – с образованием продукта *N*-алкилирования.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-20023).

Список литературы

[1] Газизов А.С., Смолобочкин А.В., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. // ХГС. **2014**. Т. 50. С. 769-776.
[2] Gazizov A.S., Smolobochkin A. V, Voronina Y.K., Burilov A.R., Pudovik M.A. // Tetrahedron. 2015. V. 71. P. 445-450.

Подбор условий реакции для количественного определения полисахаридов березы пушистой

Ровкина К.И.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: rki91@bk.ru

Полисахариды – это обширный класс органических полимеров, находящий широкий спектр применения в связи со своими свойствами. В последнее время усилился интерес к изучению растительных полисахаридов в связи с разнообразием проявляемых ими физиологических эффектов. Согласно проведенному нами скринингу полисахариды березы пушистой обладают выраженной гипохолестеринемической активностью. Береза пушистая не является фармакопейным видом растительного сырья, в связи с этим встает проблема стандартизации сырья. Согласно государственной фармакопее одним из разделов стандартизации является количественное определение биологически активных веществ, обусловливающих фармакологическое действие лекарственного растительного сырья. При наличии общей фармакопейной статьи (ОФС) используют описанную в ней стандартную методику. В случае отсутствия ОФС методику необходимо разработать и валидировать.

Разрабатываемая нами методика включает в себя 3 основные стадии. Первая стадия – гидролиз и окисление серной кислотой. Вторая стадия – цветная реакция с карбазолом. Третья стадия - спектрофотометрирование.

В качестве стандартного вещества нами выбрана галактуроновая кислота, так как согласно анализу состава полисахаридов березы пушистой они представляют собой пектиновые полисахариды с содержанием остатков галактуроновой кислоты 40-45%.

На первой стадии нами варьировались концентрация гидролизующего агента H_2SO_4, время гидролиза и температура водяной бани. Определены оптимальные условия: 96% H_2SO_4, кипящая водяная баня (100ºС), 30 минут.

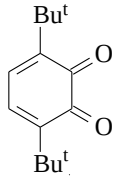
На второй стадии определяли соотношение карбазола и объема аликвоты раствора полисахаридов. Так же определяли достаточный для гидролиза объем серной кислоты, но в тоже время, выбранный объем не должен добавляться в избытке, что приведёт к излишнему разбавлению пробы для спектрофотометрирования. Таким образом целесообразно использовать следующие объемы: 200 мкл раствора полисахарида, 200 мкл раствора карбазола и 2 мл серной кислоты.

Таким образом, нами были определены наиболее оптимальные условия проведения спектрофотометрической реакции, для количественного определения биологически активных полисахаридов березы пушистой.

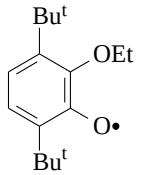
Особенности полимеризации стирола и метилметакрилата с участием 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона и его производных

Рубцова Ю.А.[1], Ваганова Л.Б.[1], Малеева А.В.[2], Пискунов А.В.[2], Гришин Д.Ф.[1]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: yuliya.rubtsova.1995@mail.ru

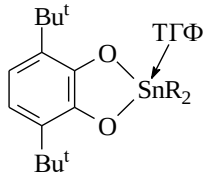
Хиноны и гидрохиноны активно используются для ингибирования полимеризации виниловых мономеров.



1



2



где R = Me (**3**) и Et (**4**)

Цель данной работы – сравнительный анализ процессов полимеризации стирола (**СТ**) и метилметакрилата (**ММА**) с участием 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (**1**) и его производных (**2-4**) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (**ДАК**) и галогенорганических соединений (**Bu^{t}Br** и йодистого цианизопропила (**CP-I**)).

Установлено, что при инициировании ДАК в интервале 70-110°С соединения **1-4** снижают скорость полимеризации СТ. *о*-Хинон **1** выступает ингибитором процесса: появляется период индукции, а конверсия СТ менее 40%. Для **3-4** конверсия СТ не превышает 60%, при этом характерен линейный рост среднечисленной молекулярной массы (**M_n**) полиСТ с увеличением конверсии. При полимеризации ММА при 70-90°С в присутствии **1-2** практически не изменяются ни скорость полимеризации, ни ММ полиММА. Соединения **3-4** ведут себя скорее как кислоты Льюиса: скорость процесса в их присутствии увеличивается, а кривые молекулярно-массового распределения (**ММР**) полиММА становятся бимодальными.

По отдельности **1-4** и галогенорганические соединения снижают скорость автополимеризации СТ при 90-110°С. Значения **M_n** полиСТ также снижаются, но с ростом конверсии остаются неизменными.

Системы **3-4** с Bu^{t}Br или CP-I *инициируют* полимеризацию СТ при 90-110°С. Выходы полиСТ близки к предельным. Значения **M_n** полиСТ линейно возрастают с увеличением конверсии вне зависимости от состава галогенорганического соединения. Инициирование полимеризации ММА наблюдается только при использовании **4** / Bu^{t}Br и **4** / CP-I. Линейный рост **M_n** наблюдается лишь для CP-I. Для процессов с Bu^{t}Br характерны высокие значения ММ и полимодальность кривых ММР.

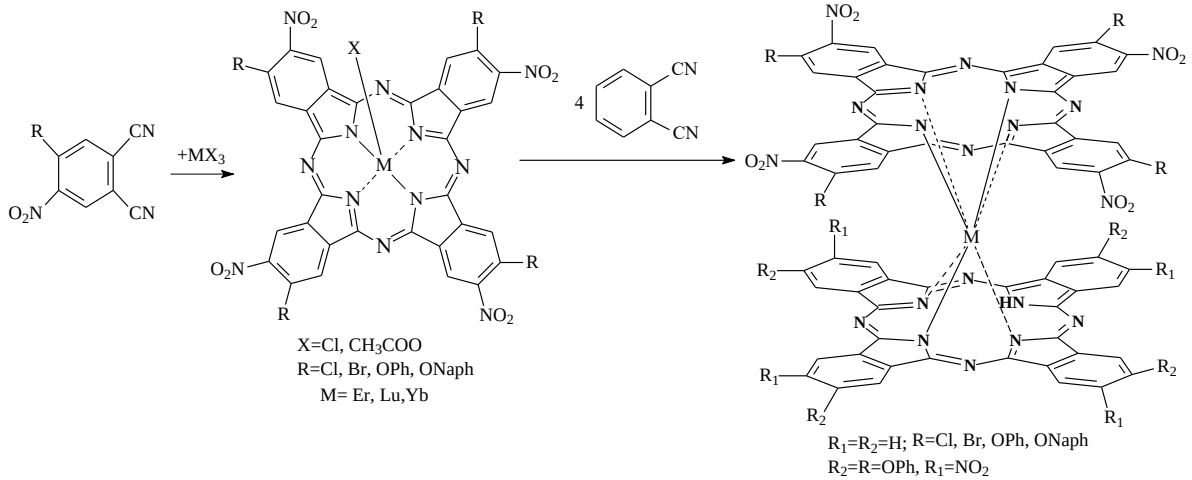
Таким образом, влияние производных 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона на процессы полимеризации зависит от их строения и условий синтеза.

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

Синтез и свойства комплексов лантанидов с бифункциональнозамещенными фталоцианинами различного строения

Румянцева Т.А., Алексеева А.А., Мальцева Е.С., Тарасова Е.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: taisialeb@mail.ru

Интерес к исследованиям в области соединений фталоцианинового ряда возрастает с каждым годом. Особый интерес представляют комплексы с лантанидами. В отличие от подавляющего большинства металлов, лантаниды, обладающие большим ионным радиусом и высокими координационными числами, образуют с фталоцианинами и их аналогами несколько типов соединений как планарного, так и «сэндвичевого» строения. В данной работе представлены данные по синтезу и спектральным свойствам комплексов эрбия, иттербия и лютеция с бром-нитро, хлор-нитро, фенокси-нитро, нафтокси-нитрозамещенными фталоцианинами различного состава металл:лиганд (1:1; 1:2).



Полученные соединения идентифицированы данными элементного анализа, колебательной и электронной спектроскопии.

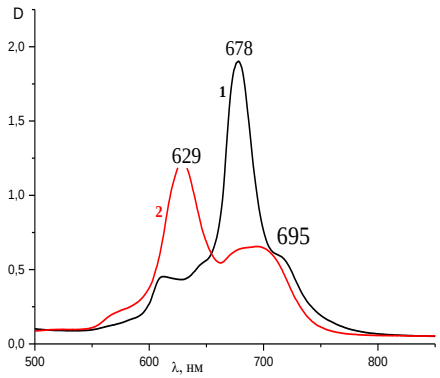


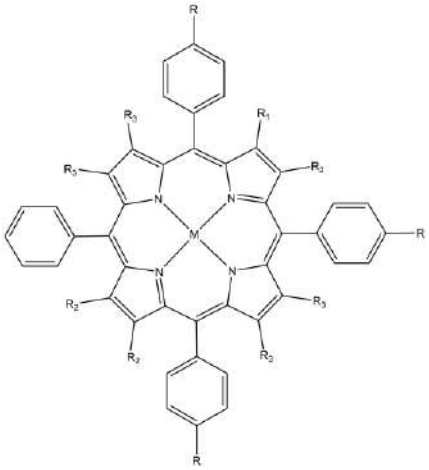
Рис. 1. Электронные спектры поглощения в ДМФА. 1- $ClErPc(4\text{-}OPh)_4(5\text{-}NO_2)_4$; 2- $(4\text{-}OPh)_4(5\text{-}NO_2)_4PcErHPc(4\text{-}OPh)_4(5\text{-}NO_2)_4$

Бромирование β-положений *p*-замещенных тетрафенилпорфиринатов Cu(II) и Co(II)

Русанов А.И.[1], Чижова Н.В.[2], Мамардашвили Н.Ж.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
E-mail: Rusanov.A.I@mail.ru

Известно, что комплексы меди и кобальта с природными и синтетическими порфиринами находят применение в катализе и биомедицине.

В настоящей работе при взаимодействии 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина (**1**) и 5,10,15-три-(4-аминофенил)-20-фенилпорфирина (**2**) [1] с ацетатами меди(II) и кобальта(II) в диметилформамиде синтезированы 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфиринат Cu(II) (**3**), 5,10,15-три-(4-аминофенил)-20-фенилпорфиринат Cu(II) (**4**), 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфиринат Co(II) (**5**) и 5,10,15-три-(4-аминофенил)-20-фенил-порфиринат Co(II) (**6**). С целью синтеза замещенных по пиррольным и фенильным кольцам медь- и кобальтпорфиринов исследованы реакции бромирования соединений **3-6** с помощью N-бромсукцинимида (NBS) в хлороформе и смеси хлороформ-диметилформамид.



$R=NO_2$, $R_1=R_2=R_3=H$, M=2H (**1**),
$R=NH_2$, $R_1=R_2=R_3=H$, M=2H (**2**),
$R=NO_2$, $R_1=R_2=R_3=H$, M=Cu(II) (**3**),
$R=NH_2$, $R_1=R_2=R_3=H$, M=Cu(II) (**4**),
$R=NO_2$, $R_1=R_2=R_3=H$, M=Co(II) (**5**),
$R= NH_2$, $R_1=R_2=R_3=H$, M=Co(II) (**6**),
$R=NO_2$, $R_1=Br$, $R_2=R_3=H$, M=Cu(II) (**7**),
$R=NO_2$, $R_1=R_2=Br$, $R_3=H$, M=Cu(II) (**8**),
$R=NH_2$, $R_1=Br$, $R_2=R_3=H$, M=Cu(II) (**9**),
$R=NH_2$, $R_1=R_2=Br$, $R_3=H$, M=Cu(II) (**10**),
$R=NH_2$, $R_1=R_2=R_3=Br$, M=Cu(II) (**11**),
$R=R_1=NO_2$, $R_1=R_2=R_3=Br$, M=Co(II) (**12**),
$R=NH_2$, $R_1=R_2=R_3=Br$, M=Co(II) (**13**).

Показано, что бромирование соединений **3-6** с помощью NBS в зависимости от условий реакции, природы заместителей и металла приводит к образованию моно-, тетра- и октабромзамещенных порфиринатов Cu(II) и Co(II) (**7-13**). При обработке полученных соединений смесью хлорной и серной кислот получены соответствующие порфирин-лиганды. Полученные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ^{1}H-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00048_а.

Список литературы

[1] Luguya R., Jaquinod L., Fronczek F.R., Vicente M.G.H., Smith K.M. // Tetrahedron. 2004. Vol. 60. P. 2757-2763.

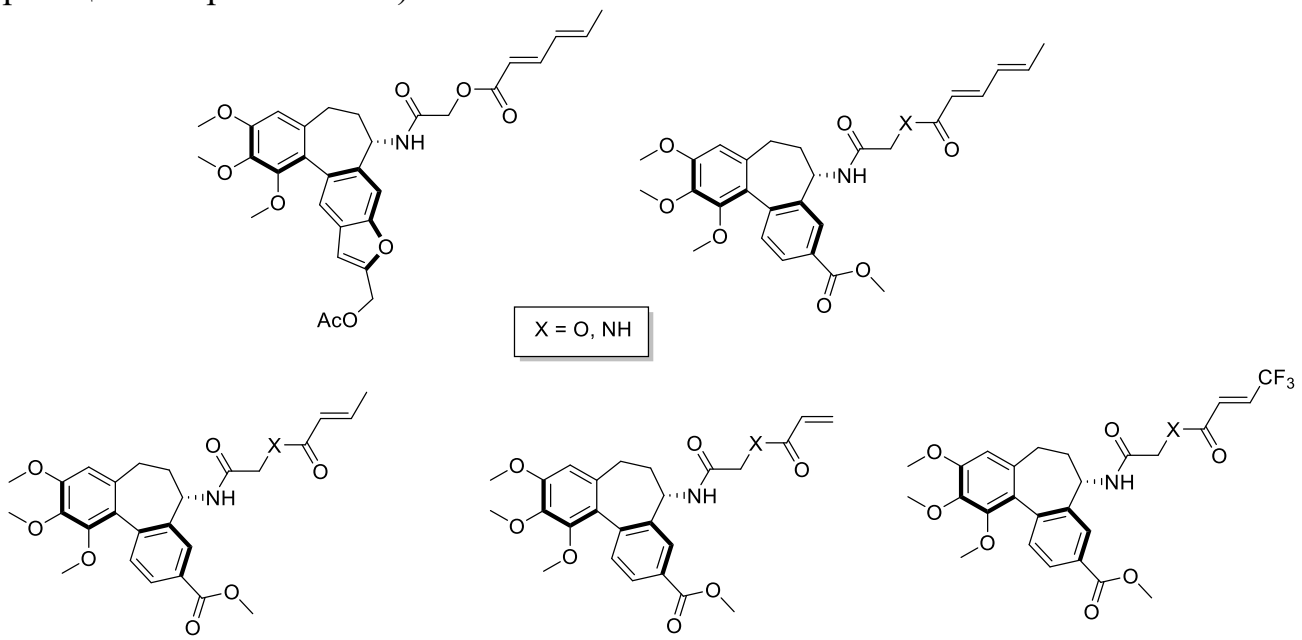
Синтез новых функциональных аналогов аллоколхицина

Сазанова Е.С., Фёдоров А.Ю., Грачёва Ю.А., Щегравина Е.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: rinz02049@mail.ru

Наиболее перспективными при создании действенных лекарственных препаратов для лечения онкологических заболеваний являются природные соединения. Так в последние несколько десятилетий появился интерес к колхицину, который, будучи митотическим ядом, проявляет значительную противоопухолевую активность. Однако его применение в клинической практике ограничено значительной системной токсичностью в терапевтических дозах, а также низкой растворимостью в воде. Тем не менее, благодаря высокой антимитотической активности, молекулярная структура колхицина стала ориентиром в поиске более селективных структурных аналогов.

Данная работа посвящена синтезу структурных и функциональных аналогов аллоколхицина, способных к ковалентному связыванию с биологическими тиолами.

Синтезировано девять новых структурных и функциональных аналога аллоколхицина, содержащих в своем составе фрагмент акцептора Михаэля, за счет которого агент будет способен к ковалентному связыванию со свободными тиольными группами цистеиновых фрагментов клеточного белка тубулина (по реакции гетеро-Михаэля).



Влияние топографических особенностей непористых полимерных мембран на их механические свойства

Сазанова Т.С., Отвагина К.В., Воротынцев И.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: yarymova.tatyana@yandex.ru

В настоящее время интенсивно развиваются мембранные технологии разделения газовых смесей. Важной характеристикой мембран, помимо газотранспортных свойств, является механическая прочность, которая коррелирует не только с физико-химическими свойствами материала, на основе которого изготавливают мембрану, но и с особенностями ее поверхности. В этой работе с целью установления корреляций типа структура поверхности/механические свойства с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) детально изучены образцы непористых полимерных мембран на основе полисульфона (ПС), триацетата целлюлозы (ТАЦ) и поливинилового спирта (ПВС). Полимерные пленки отливали из соответствующих растворов на трех стеклянных подложках с различной степенью шероховатости. Поверхность подложек и полученных полимерных пленок изучали на сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония). Согласно АСМ-результатам шероховатость поверхности полимеров возрастает с ростом шероховатости стеклянных подложек, что вполне логично. Однако шероховатости поверхности пленок в случае самой «гладкой» подложки сильно разняться в отличии от двух других случаев. Это можно объяснить исходя из жесткости цепи исследуемых полимеров, которая уменьшается в следующем ряду: ПС, ТАЦ, ПВС. Следовательно, чем выше межмолекулярная свобода вращения полимера, тем больше его поверхность отражает структуру стеклянной подложки и ее шероховатость. При больших значениях шероховатости стекла этот эффект нивелируется. Механические свойства полимерных пленок (прочность на растяжение) определяли на универсальной испытательной машине Zwick Z005 (Zwick Roell, Германия). С ростом шероховатости поверхности ПС его прочность на разрыв уменьшилась с 56 до 44 МПа. Предполагается, что эта тенденция связана с увеличением дефектности стержнеобразной упаковки макромолекул жесткоцепного ПС. Противоположная тенденция наблюдалась в случае ПВС. Его прочность на растяжение увеличилась с 61 до 85 МПа, что объясняется вероятным образованием дополнительных межмолекулярных водородных связей в увеличенном за счет рельефа приповерхностном слое этого гибкоцепного полимера. В отличие от ПС и ПВС, прочность на растяжение ТАЦ не изменилась (около 57 МПа), что связано с его жесткоцепными свойствами в сочетании со способностью к образованию водородных связей. Таким образом, показано, что механические свойства полимеров можно контролировать, изменяя шероховатость их поверхности с учетом их химической природы. При этом необходимые корреляции типа структура / свойства могут быть установлены с использованием рассмотренного подхода на основе АСМ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 18-19-00453.

Синтез и исследование полиуретановых покрытий на основе элементорганических гиперразветвленных полиолов

Сазонов О.О., Закиров И.Н., Коробкина А.А., Дулмаев С.Э.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: sazonov.oleg2010@gmail.ru

В настоящее время все более широкое применение находят защитные покрытия, проявляющие высокие механические, адгезионные характеристики и стойкость к воздействию сред различной природы [1-2]. Эти материалы могут использоваться в самых различных условиях окружающей среды для защиты поверхностей от влаги, солевого тумана, химических веществ и воздействия предельных температур, предотвращая, в том числе, коррозию, образование плесени и т.д.

Целью работы является синтез полиуретановых лакокрасочных материалов на основе гиперразветвленных полиолов и ароматических полиизоцианатов. Выявлена наилучшая технология и состав лакокрасочного материала. Установлено, что полиуретановые клеевые швы и покрытия являются прочными. Так, предельная прочность пленочных образцов на разрыв достигает 30 МПа. Для покрытий, нанесенных на пластинки из алюминиевого сплава и стали, прочность при прямом и обратном ударе составил 50 см. При использовании в виде раствора лакокрасочного материала проявляют адгезию к стали 5 МПа. В виде расплава адгезия к керамической плитке составляет 3,5 МПа, а к стали достигает 8 МПа. Для примера адгезия промышленной полиуретановой мастики к керамической плитке составляет 1,5 МПа, а к стали 4 МПа. Полиуретановые покрытия проявляют стойкость к термоокислительной деструкции, характерную для полиуретановых материалов. При этом, в отличие от обычных полиуретановых материалов, с повышением температуры (после 50%-ной потери массы) скорость термоокислительного распада полиуретанов заметно падает, а содержание коксового остатка достигает 7%. Покрытия проявляют высокие значения масло-бензостойкости, практически не набухая в минеральном масле и уайт-спирите в течение одного месяца.

Список литературы

[1] Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2008. 557 с.
[2] Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. СПб.: Химиздат, 2010. 445 с.

Влияние концентрации изопрена на содержание гель-фракции в полиизопрене

Салтыкова М.А., Абдрашитов Я.М.
Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак, Россия
E-mail: saltykova.marija@rambler.ru

Молекулярная масса полиизопрена возрастает с уменьшением температуры полимеризации и при повышении концентрации мономера. Концентрация мономера в шихте оказывает заметное действие на молекулярную массу и содержание гель-фракции. Скорость полимеризации возрастает пропорционально концентрации мономера, но практически содержание изопрена в шихте составляет 12—16%, так как при более высоких исходных концентрациях резко повышается вязкость полимеризата [1].

Проводились лабораторные исследования на стадии подготовки шихты и полимеризации изопрена. При проведении ампульной полимеризации изопрена дилатометрическим методом установлено, что на вязкость по Муни и выход полимера влияет концентрация изопрена. Следует отметить, что вязкость по Муни зависит от молекулярной структуры и молекулярной массы каучука [2].

В таблице 1 представлены результаты проведения ампульной полимеризации изопрена при изменении его концентрации:

Таблица 1. Влияние концентрации изопрена на выход полимера и вязкость по Муни.

Показатель	Значение показателя			
Изопрен, % масс	18.0	16.5	16.2	16.0
Выход полимера,%	80	77	75	79
Вязкость по Муни, усл.ед.	81	79	78	78

Из таблицы 1 видно, что при концентрации изопрена в пределах 16% вязкость по Муни соответствует оптимальному значению, при котором не возникает нежелательных изменений в молекулярной структуре каучука, а значит и вероятность образования структурированного полимера в готовом каучуке существенно снижается.

Список литературы

[1] Кирпичников П.А., Лиакумович А.Т., Победимский Д.Г., Попова Л.М. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков, Л.: Химия, 1981.— 264 с.

[2] Пат. 2539655 Российской Федерации, МПК C08F136/08. Способ получения цис-1,4-полиизопрена / В. Ю. Фаизова, И. Ш. Насыров, Ю. П. Баженов, А. В. Пертунина, Д. А. Жаворонков; ОАО «Синтез-Каучук». — № 2006146645/05; заявл. 09.05.2008, Бюл. №47. — 11 с.

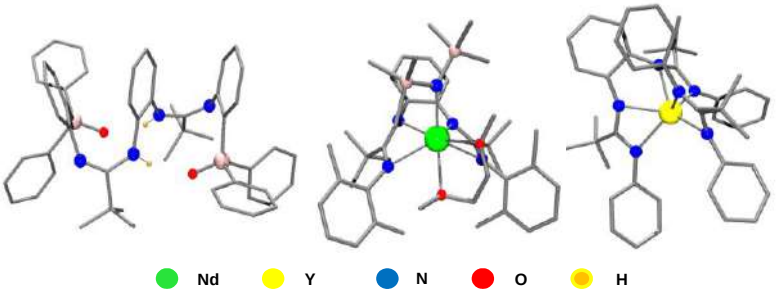
Комплексы редкоземельных металлов с бис(амидинатными) лигандами в катализе полимеризации циклических эфиров

Сачкова А.А.[1], Толпыгин А.О.[1], Трифонов А.А.[1,2]
[1] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
E-mail: nastia.sachkova@yandex.ru, toao2@yandex.ru

Благодаря своей биосовместимости и способности разлагаться в природных условиях, полиэфиры, такие как полилактид и поликапролактон, широко используются в качестве упаковочных материалов, саморассасывающихся шовных материалов, имплантатов, средств доставки лекарственных веществ и пролонгаторов их действия. Тот факт, что механические свойства полиэфиров, а также скорость их биодеградации сильно зависят от молекулярно-массовых характеристик полимера делает актуальной задачу создания катализаторов, позволяющих осуществлять процесс полимеризации в контролируемом режиме. В силу своей нетоксичности, наиболее перспективными катализаторами полимеризации с раскрытием цикла являются комплексы редкоземельных элементов. Настоящая работа посвящена разработке катализаторов полимеризации *рац*-лактида и ε-капролактона на основе комплексов редкоземельных металлов, содержащих *анса*-бис(амидинатные) лиганды.

С этой целью нами была разработана методика синтеза нового потенциально шестидентатного бис(амидина), содержащего две $Ph_2P{=}O$ донорные группы [C_6H_4-1,2-{NHC(*t*Bu)NC_6H_4-2-[$Ph_2P(O)$]}$_2$] (**1**). Также были получены бис(амидинат) амидный комплекс неодима [C_6H_4-1,2-{NC(*t*Bu)N(2,6-$Mer_2C_6H_3$)}$_2$]NdN(($SiMe_3$)$_2$)$_2$(DME) (**2**) и амидинат-бис(амидинатный) комплекс иттрия [C_6H_4-1,2-{NC(*t*Bu)N(2,6-$Mer_2C_6H_3$)}$_2$]Y((2,6-$Me_2C_6H_3N$)$_2$C(tBu) (**3**).

Комплексы **2** и **3** проявили высокую активность в полимеризации *рац*-лактида и ε-капролактона в мягких условиях. Полученные полимерные образцы имеют атактическое строение и несколько уширенную полидисперсность (M_w/M_n = 1.47-1.82).



1 **2** **3**

Рис. 1. Молекулярное строение соединений **1**, **2**, **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 17-03-00253 А).

Разработка методов синтеза гетерогенных кластеров на основе *N*-гликанов и альбумина для распознавания целевых органов и раковых клеток

Сибгатуллина Р.Р.[1], Смирнов И.С.[1], Курбангалиева А.Р.[1], Танака К.[1,2]
[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[2]*Кластер новаторских исследований RIKEN, Вако, Япония*
E-mail: ReRSibgatullina@kpfu.ru

Стратегия двух последовательных клик-реакций, основанная на клик-реакции, промотируемой напряжением в цикле дибензоциклооктина (азид-алкиновое циклоприсоединение), и последующей реакции 6π-азаэлектроциклизации ненасыщенных иминов, является одним из наиболее эффективных способов конъюгации с лизином. Данный подход обеспечивает эффективную иммобилизацию до десяти молекул *N*-гликанов на альбумин [1].

С помощью стратегии двух последовательных клик-реакций в настоящей работе осуществлен синтез гетерогенных «произвольно-структурированных» и «структурно-организованных» гликоконъюгатов на основе *N*-гликанов и человеческого сывороточного альбумина, содержащего фрагмент флуорофора (рис. 1). Исследования биоповедения гликокластеров методом флуоресцентной микроскопии с использованием серии раковых клеток и модельных организмов (мыши BALB/c nude) показали, что в зависимости от строения углеводной компоненты гликокластеры выводятся из организма разными путями, либо с различной эффективностью связывают раковые клетки [1, 2].

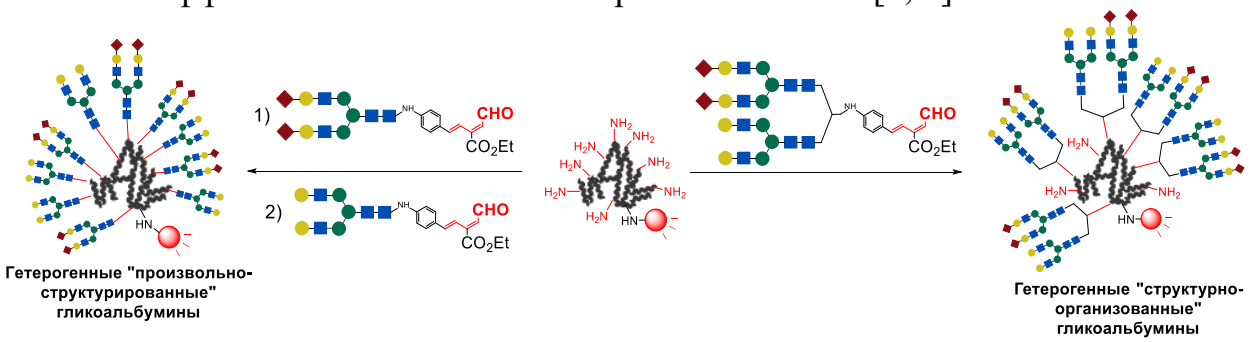


Рис. 1. Синтез гетерогенных гликоконъюгатов на основе альбумина и *N*-гликанов.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно–образовательных центров.

Список литературы

[1] Latypova L., Sibgatullina R., Ogura A., Fujiki K., Khabibrakhmanova A., Tahara T., Nozaki S., Urano S., Tsubokura K., Onoe H., Watanabe Y., Kurbangalieva A., Tanaka K. // Adv. Sci. 2017. V. 4. Art. № 1600394.
[2] Ogura A., Urano S., Tahara T., Nozaki S., Sibgatullina R., Vong K., Suzuki T., Dohmae N., Kurbangalieva A., Watanabe Y., Tanaka K. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 8693–8696.

Исследование комплексообразования поли-N-винилимидазола с ионами металлов в водных растворах

Скогорева О.М., Слепцова О.В., Лавлинская М.С.
Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия
E-mail: slepts@gmail.com

Одним из современных направлений исследования высокомолекулярных соединений является создание водорастворимых металлсодержащих полимерных наноматериалов, которые обладают свойствами, обеспечивающим возможность их использования в медицинских целях. Перспективным является использование для таких целей полимеров, обладающих комплексообразующей способностью к ионам металлов. Такими полимерами являются поливинилазолы [1]. В настоящей работе исследовано взаимодействие макромолекул поли-N-винилимидазола с ионами редкоземельных и других металлов в разбавленных водных растворах.

Синтез поли-N-винилимидазола (ПВИ) осуществляли методом радикальной полимеризации N-винилимидазола в растворе в присутствии инициатора динитрила азо-бис-изомасляной кислоты. В качестве растворителя использовали диоксан. Методом обратного потенциометрического титрования кислотой и щелочью были подтверждены кислотно-основные свойства ПВИ, обусловленные электронодонорными и электроноакцепторными свойствами боковых заместителей полимерной цепи. Потенциометрическое титрование водных растворов ПВИ растворами солей редкоземельных La^{3+}, Lu^{3+} и других Ag^{+}, Ni^{2+}, Co^{2+} металлов подтвердило взаимодействие протонированных «пиридиновых» атомов азота гетероциклов с ионами металлов.

УФ спектральный анализ показал, что при введении в раствор полимера ионов Ag^{+}, Ni^{2+} и Co^{2+} наблюдается сдвиг в длинноволновую область – батохромный сдвиг. При введении ионов редкоземельных металлов (La^{3+}, Lu^{3+}) сдвиг гипсохромный. Учитывая довольно больший радиус ионов редкоземельных металлов и высокое координационное число, предположено, что в данном случае вокруг иона металла координируется несколько макромолекул ПВИ. Таким образом, методами потенциометрического титрования и УФ-спектроскопии подтверждено образование ассоциатов поли-N-винилимидазола с ионами металлов в водных растворах. Предположено, что комплексообразование полимера с ионами редкоземельных металлов La^{3+}, Lu^{3+} приводит к образованию ассоциатов, состоящих из нескольких макромолекул, внутримакромолекулярные комплексы характерны для ионов Ag^{+}.

Список литературы

[1] Kizhnyaev V.N., Pokatilov F.A., Zhitov R.G. Synthesis of network poly(N-vinylimidazole) and properties of the related hydrogels // Polymer Science. Series B. 2014. Vol. 56, № 5. P. 645-649.

Исследование водорастворимых комплексов поли-N-винилимидазола с ионами металлов

Скогорева О.М.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: olga.skogorewa@yandex.ru

Создание водорастворимых полимерных наноматериалов, содержащих частицы металлов, весьма перспективно в плане их практического использования, например, в медицинских целях. Однако некоторые металлы, такие как редкоземельные, не могут быть стабилизированы в дисперсном состоянии в полимерной матрице. В таком случае интерес представляет получение и исследование комплексов полимер-ион металла. Для этой цели могут быть использованы такие водорастворимые полимеры, обладающие комплексообразующей способностью к ионам металлов, как поливинилазолы. В настоящей работе исследовано взаимодействие поли-N-винилимидазола в разбавленных водных растворах с ионами редкоземельных и других металлов.

Синтез поли-N-винилимидазола (ПВИ) осуществляли методом радикальной полимеризации N-винилимидазола в растворе в присутствии инициатора динитрила азо-бис-изомасляной кислоты [1].

Методом потенциометрического титрования водных растворов ПВИ была подтверждена его амфифильность, обусловленная электронодонорными и электроноакцепторными свойствами боковых заместителей полимерной цепи, и исследовано взаимодействие с ионами редкоземельных La^{3+}, Lu^{3+} и других Ag^{+}, Ni^{2+}, Co^{2+} металлов за счет протонированных «пиридиновых» атомов азота гетероциклов.

УФ спектральный анализ показал, что при взаимодействии полимера с ионами редкоземельных металлов (La^{3+}, Lu^{3+}) наблюдается сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область – гипсохромный сдвиг. При взаимодействии с ионами Ag^{+}, Ni^{2+} и Co^{2+} сдвиг батохромный. Предположено, что комплексообразование полимера с ионами редкоземельных металлов, имеющих большой радиус и высокое координационное число, приводит к образованию ассоциатов, состоящих из нескольких макромолекул, внутримакромолекулярные комплексы характерны для имеющих невысокое координационное число ионов Ag^{+}.

Методом динамического светорассеяния подтверждено образование ассоциатов макромолекул полимера с ионами указанных выше металлов, а также исследована агрегативная устойчивость синтезированных дисперсий.

Список литературы

[1] Скогорева О.М., Слепцова О.В. // Материалы конференции-конкурса "Polymer material contest-2018" (PMC-2018), Всероссийский этап 4-й Международной конференции-конкурса "Инновации в области химии и технологии высокомолекулярных соединений". Воронеж, 2018. С. 104-111.

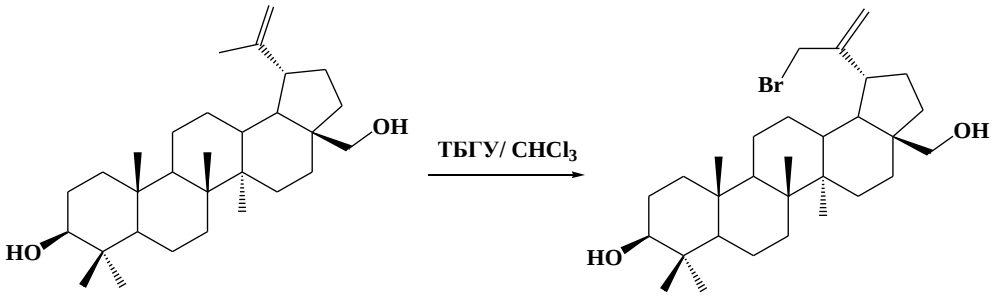
Модификация бетулина с использованием тетра-N-бромгликолурила

Соломоненко А.Н., Мамаева Е.А.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: ans51@tpu.ru

В настоящее время химическая трансформация природных тритерпеноидов группы лупана вызывает пристальное внимание со стороны химиков-синтетиков и специалистов химико-фармацевтического профиля. Так, в монографии [1] систематизированы описания химических превращений бетулина и его производных, в том числе – синтезы их галогенпроизводных. Последние соединения особенно привлекательны как синтоны для дальнейших модификаций, поскольку галогенные атомы сравнительно легко замещаются другими группами. В литературе известны примеры использования таких бромирующих агентов как N-бромсукцинимида [2], Br_2 для получения бромолупановых производных, но отсутствуют данные об использовании 2,4,6,8-тетрабром-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона или тетра-N-бромгликолурила (ТБГУ) в реакциях с бетулином и его производными.

Целью нашей работы являлась разработка нового метода бромирования бетулина с использованием ТБГУ в качестве бромирующего средства.

Нами было уставлено, что реакция бетулина **1** с ТБГУ в среде хлороформа завершается образованием 30-бромолуп-20(29)-ен-3β,28-диола **2** с выходом 55%.



1 **2**

Структура синтезированного вещества **2** доказана с привлечением физико-химических методов анализа: ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК-спектроскопии, а также – при сравнении данных о свойствах полученного соединения с литературными сведениями.

Таким образом, впервые на основе реакции бетулина с ТБГУ предложен новый одностадийный метод получения 30-бромобетулина **2** – удобного синтона для дальнейших химических модификаций.

Список литературы

[1] Лаев С.С., Салахутдинов Н.Ф. Препаративная химия терпеноидов. в 5 ч. Ч. 3. Новосибирск: Академиздат, 2016. С. 23-106.
[2] Uzenkova N.V., Petrenko N.I., Shakirov M.M. et al. // Chemistry of Natural Compounds. 2005. № 6. С. 692-700.

Синтез графт-сополимеров натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с *N*-винилимидазолом и изучение их комплексообразования с паклитакселом в водном растворе

Сорокин А.В. , Лавлинская М.С.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
*e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com***Ошибка! Недопустимый объект гиперссылки.**

Макромолекулярный дизайн позволяет создавать полимерные материалы, характеризующиеся различной архитектурой, способные широко использоваться в различных областях деятельности человека, например, в качестве векторов адресной доставке лекарственных средств.

Создание новых фармацевтических форм на основе полимеров позволяет нивелировать некоторые побочные действия препаратов, что особенно актуально для цитостатиков, используемых в терапии онкологических заболеваний. Цель данной работы — синтез графт-сополимеров натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) с *N*-винилимидазолом (ВИ) и изучение их взаимодействия с противоопухолевым препаратом «Паклитаксел» в водном растворе.

Графт-сополимеры Na-КМЦ-ВИ с различным содержанием ВИ получены радикальной полимеризацией в присутствии инициатора церий-аммоний нитрата. Согласно данным ИК-спектроскопии содержание ВИ в синтезированных графт-сополимеров составляет 27-62 % масс. Молекулярные массы привитых фрагментов определены методом ГПХ и характеризуются узким молекулярно-массовым распределением.

Изучение свойств водных растворов полимеров методами динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что макромолекулярные клубки в растворе находятся в ассоциированном состоянии, агрегаты имеют несферическую форму и их гидродинамические радиусы, лежащие в интервале 120-152 нм, незначительно возрастают с увеличиваются с ростом содержания звеньев ВИ в макроцепи сополимера. Кроме того, поверхность ассоциатов всех полученных полимеров характеризуются суммарным отрицательным электрокинетическим потенциалом.

Изучение взаимодействия графт-сополимеров с «Паклитакселом» проводилось в водных растворах с нейтральным значением pH методами УФ-, ИК-спектроскопии и ПЭМ. Установлено, что между исследуемыми компонентами происходит образование ассоциата за счет взаимодействий азольных колец ВИ и карбонильных групп молекул «Паклитаксела», а также гидрофобных и стэкинговых взаимодействий.

Сополимеризация акрилонитрила с модифицирующими сомономерами методом ARGET ATRP

Стахи С.А., Гришин И.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: s.stakhi@yandex.ru

Интерес к методам контролируемой радикальной полимеризации обусловлен возможностью получения высокомолекулярных соединений с определённой топологией, композиционной структурой и необходимыми молекулярно-массовыми характеристиками. Указанные параметры важны для сополимеров акрилонитрила, применяемых в качестве прекурсоров углеродных волокон. Использование прекурсоров определённого состава, с заданными значениями молекулярной массы обусловливает снижение экзотермичности процесса окисления, облегчение сегментальной подвижности и ориентации полимерных цепей, что, в свою очередь, повышает эффективность процессов получения и формования волокна.

В данной работе был проведён синтез сополимеров акрилонитрила с такими мономерами, как акриламид, метилакрилат, диметилмалеат, гидроксиэтилметакрилат и диметилфумарат методом контролируемой радикальной полимеризации. Процесс протекал по механизму с переносом атома (ARGET ATRP) в присутствии малого количества катализатора (несколько ppm). Активатором в процессе выступала глюкоза. Установлено, что каталитические системы на основе бромида меди (I) и различных азотсодержащих лигандов (2,2’-бипиридил, трис[2-(диметиламино)этил]амин и трис(2-пиридинометил)амин) могут быть использованы для получения сополимеров акрилонитрила в контролируемом режиме. О контролируемом характере процесса свидетельствуют рост среднечисленной молекулярной массы с конверсией, а также достаточно узкое молекулярно-массовое распределение полученных образцов (1.3-2.0). Полученные значения среднечисленных молекулярных масс хорошо согласуются с теоретически рассчитанными. Методом ЯМР-спектроскопии было подтверждено наличие звеньев указанных сомономеров в структуре сополимера.

Проведённые калориметрические измерения свидетельствуют о том, что введение перечисленных выше сомономеров приводит к плавному протеканию процесса окислительной стабилизации, в результате чего значительно снижается вероятность разрушения волокон при высокой температуре. Наиболее эффективными сомономерами с точки зрения снижения экзотермичности и уменьшения температуры процесса окисления являются акриламид и метилакрилат.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-43-520016).

Разработка препаративных методик получения фосфатсодержащих производных бетулина с улучшенной растворимостью в воде

Степашин И.Е.[1], Князев А.В.[1], Малыгина Д.С.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: iv.st1994@yandex.ru

Природный пентациклический тритерпеноид лупанового ряда – бетулин, содержащийся во внешней части коры берёзы, и его функциональные производные, проявляют ряд ценных фармакологических свойств. В зависимости от модификации бетулина, они обладают противоопухолевой, иммуностимулирующей, гепатопротекторной, антиоксидантной, противовоспалительной и противовирусной активностью. Ограничением использования производных бетулина в медицинской практике является их низкая растворимость в воде, и, следовательно, низкая биодоступность.

Ранее была показана высокая противоопухолевая активность по отношению к карциноме Эрлиха в эксперименте на мышах 3,28-дифосфата бетулина*.

Настоящая работа посвящена разработке методики препаративного синтеза водорастворимых фосфатсодержащих производных бетулина – монофосфата аллобетулина и 3-ацето,28-фосфата бетулина в виде их солей и солевых комплексов как потенциальных биологически активных веществ.

Синтез аллобетулина проводили изомеризацией бетулина в условиях межфазного катализа кислотой Льюиса ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$), импрегнированной на подложку (силикагель, активный уголь) в среде органического растворителя.

3-моноацетат бетулина получен гидролизом 3,28-диацетата бетулина метанольным раствором гидроксида калия.

Монофосфат аллобетулина и 3-ацето,28-фосфат бетулина синтезировали фосфорилированием оксихлоридом фосфора в диоксане аллобетулина и 3-моноацетата бетулина, соответственно, с последующим гидролизом хлорфосфорильного производного. В работе были оптимизированы условия проведения синтеза монофосфата аллобетулина и 3-ацето,28-фосфата бетулина, выделения и очистки полученных продуктов и изучены их физико-химические характеристики.

В работе исследованы физико-химические свойства натриевой соли монофосфата аллобетулина.

Исследование механизма образования асфальтеновых агрегатов в зависимости от состава растворителя

Стреляев А.Д., Кривцова К.Б.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: energo.lab.tomsk@mail.ru

В связи с интенсивным истощением запасов лёгких нефтей в мире начинает проявляться интерес к тяжёлому нефтяному сырью (ТНС). Несмотря на высокое содержание в тяжёлой нефти смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), ТНС может рассматриваться как высокоперспективный энергоресурс и новый источник лёгких дистиллятов. Нефть представляет собой сложную дисперсную систему, образованную углеводородными компонентами. Однако, под воздействием внешних факторов (температура, давление, избыток лёгкого растворителя) равновесие в нефтяной дисперсной системе (НДС) может сместиться, а сама система разрушиться. Любое внешнее воздействие на НДС приводит сначала к нарушению агрегативной устойчивости, затем к нарушению седиментационной, что, в свою очередь, является основным фактором образования и последующего осаждения асфальтеновых агрегатов.

Асфальтены являются основным структурирующим компонентом НДС. Из-за высокой склонности к ассоциации асфальтеновые молекулы подвержены агрегации, флокуляции и осаждению с образованием надмолекулярных структур. Данные процессы сложны и протекают в несколько стадий. При добавлении растворителя происходит разрушение исходной нефтяной мицеллы и образование новых первичных крупных неорганизованных структур. С течением времени количество единиц, участвующих в образовании агрегата уменьшается и происходит его самоорганизация [1].

Для изучения механизмов образования асфальтеновых агрегатов применялись различные растворители (н-пентан, н-гексан, н-гептан). Наиболее быстрое осаждение наблюдалось при добавлении н-пентана. Крупные хлопьевидные структуры образовывались в первые секунды взаимодействия и распределялись по всему объёму раствора. При добавлении н-гексана образование агрегатов происходило в первые 30 секунд, а при добавлении н-гептана образование агрегатов наблюдалось только после 5 минут взаимодействия.

Изучение механизмов и факторов, влияющих на образование асфальтеновых агрегатов, является неотъемлемой частью разработки новых методов добычи и переработки ТНС. Исследование данных соединений, а также характера их поведения в НДС позволит учесть все особенности при переработке и добыче, что увеличит выход целевого продукта.

Список литературы

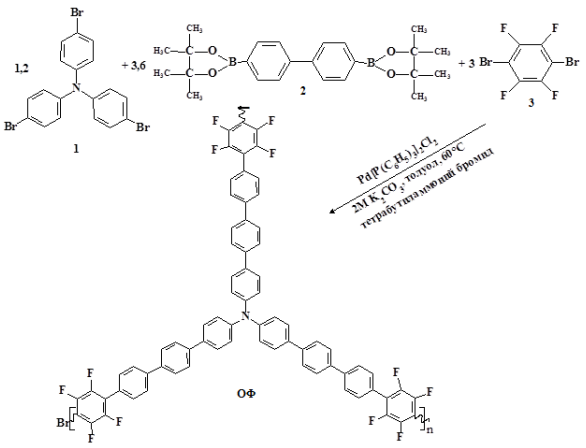
[1] Headen T.F., Boek E.S. // Energy and Fuels. 2017. V. 31. № 2. P. 1108-1125.

Синтез светоизлучающих фениленовых олигомеров, способных к электронно-дырочному транспорту

Сунцова И.Б., Кушакова Н.С.
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
E-mail: sunib13@yandex.ru

Получение соединений, способных электролюминесцировать в синей области спектра, является актуальной проблемой современности. Голубые ОСД недостаточно стабильны, как зелёные и красные светодиоды. С целью модификации структуры синих эмиттеров для получения молекул с заданными свойствами, в их структуру включают люминофорные группы и группы, придающие соединению транспортную способность [1].

Поли(пара-фениленовые) олигомеры обладают жёсткой углеводородной гидрофобной структурой, не способной к активному транспорту носителей заряда. Включение фрагментов трифениламина (ТФА) и тетрафторфенилена (ТФФ) исправляет выше перечисленные недостатки. Включение фрагментов ТФФ предполагает увеличение подвижности носителя отрицательного заряда, по сравнению с соединением, не содержащим этих групп [2], и способно привести к увеличению квантового выхода электролюминесценции.



Атомы азота обеспечивают дырочную проводимость. Соединения с ТФА фрагментами демонстрировали хорошую дырочную проводимость [3].

На основе полученного светоизлучающего олигофенилена **ОФ** были сконструированы органические светодиоды. Измерены их характеристики. Наиболее выгодная цветовая область у однослойного ОСД с 100% ОФ.

Список литературы

[1] Mróz W., Babushkina M., Kushakova N., Kovalev A., Antonova O., Kaplin V., Pasini M., Galeotti F., Destri S., Giovanella U.,Khotina I. // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. P. 347–349.

[2] Kim J. Syntheses of PCDTBT containing tetrafluorobenzene as electron-withdrawing group with deep HOMO energy level and applications for photovoltaics // Polymer. 2016. V. 102. P. 84-91.

[3] Wei Shi, Suqin Fan, Fei Huang. Synthesis of novel triphenylamine-based conjugated polyelectrolytes and their application as hole-transport layers in polymeric light-emitting diodes // J. of Materials Chemistry. 2006. V. 16. P. 2387–2394.

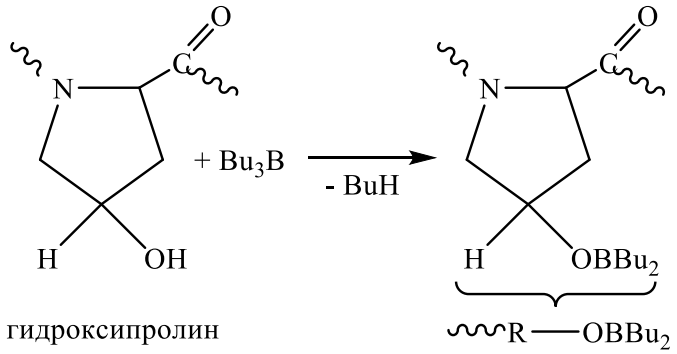
Привитая сополимеризация акриламида на желатин в присутствии три-н-бутилбора

Сустаева К.С., Морозова Е.А., Вавилова А.С.
Нижегородский государственный университет им Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kariandrs2101@yandex.ru

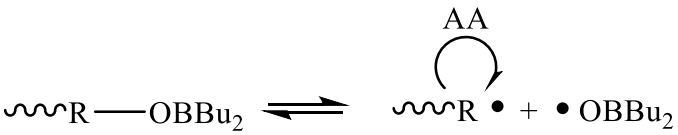
Направленное изменение свойств путем синтеза привитых сополимеров является одним из наиболее перспективных и эффективных методов улучшения эксплуатационных характеристик и расширения областей использования природных полимеров.

В данной работе полимеризацию акриламида и желатина осуществляли в водной суспензии при 60°С в токе аргона. К водной дисперсии желатина последовательно вводили три-н-бутилбор, затем акриламид. Инициатор данного процесса система три-н-бутилбор – кислород [1].

Прививка может осуществляться за счет двух типов реакционных центров: радикальных и молекулярных. Радикальные центры представляют собой макрорадикалы, образующиеся за счет отрыва атома водорода от молекулы белка под действием радикальных продуктов окисления три-н-бутилбора. Так как сначала вводится три-н-бутилбор, то вероятнее образование молекулярных центров, которые формируются по реакции:



Молекулы модифицированного желатина способствуют протеканию полимеризации по механизму обратимого ингибирования:



ИК-спектр полученного сополимера содержит полосы поглощения, относящиеся как к полиакриламиду, так и к желатину.

Список литературы

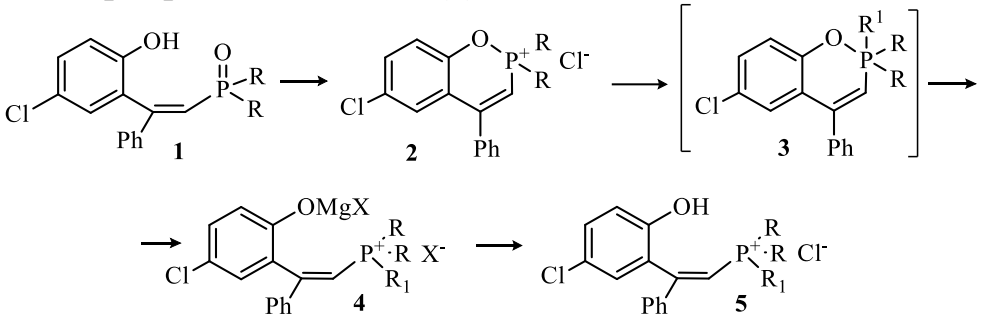
[1] Заремский М.Ю., Гарина Е.С., Гурский М.Е., Бубнов Ю.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т. 55. С. 601-624.

Синтез биоактивных фосфониевых солей на основе 2-гидроксиарилзамещенных фосфиноксидов

Терехова Н.В.[1], Татаринов Д.А. [1,2], Микуленкова Э.А.[2], Волошина А.Д.[1], Сапунова А.С.[1], Любина А.П.[1,2], Миронов В.Ф. [1,2]
[1]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
[2]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
nataliia.terek@gmail.com

Фосфониевые соли в настоящее время привлекают всё больше внимания в биомедицинских исследованиях в связи с широким спектром их биологической активности, в частности антибактериальной и противоопухолевой. [1]

В данной работе представлен синтез 2-гидроксиарилзамещенных фосфониевых солей из соответствующих фосфиноксидов [2] на основе разработанного ранее метода [3], заключающегося в циклизации 2-гидроксифенилзамещенныхфосфиноксидов (1) тионилхлоридом с количественным образованием циклических квазифосфониевых солей (2), и их последующего взаимодействия с реактивом Гриньяра, приводящего через фосфорановую форму (3) к солям (4). Дальнейший гидролиз приводит к четвертичным фосфониевым солям (5) с высокими выходами



а. $SOCl_2$; б. R^1MgX; в. MgX_2; г. H_2O, HCl; R, R_1= Ar, Alk;

Полученные фосфониевые соли были исследованы на антимикробные свойства и проявляют от умеренной до высокой активность в отношении грамм-положительных бактерий. При этом бактериостатического действия в отношении грамм-отрицательных отмечено не было. Отдельные представители также активны против грибка *Candida albicans*.

Список литературы

[1] Egorova K.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P. // Chemical Reviews. 2017. V. 117. P. 7132-7189

[2] Миронов В.Ф., Татаринов Д.А., Вараксина Е.Н., Баронова Т.А., Загидуллина И.Я., Мустафина А.Р. // Патент РФ № 2329271, 2008.

[3] Tatarinov D.A., Kuznetsov D.M., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Strobykina A.S., Mukhitova F.K., Polyancev F.M., Mironov V.F. // Tetrahedron. 2016. V. 72. P. 8493-8501.

3-гидроксиметил-глютарил-коэнзим-а-редуктаза. Ингибиторы. Свойства

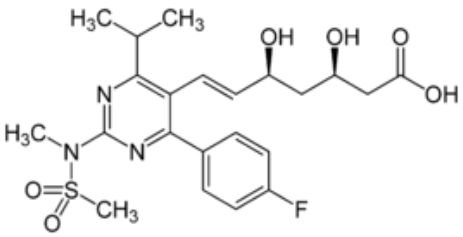
Тилунас В.А., Кадомцева А.В.
Приволжский исследовательский медицинский университет,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: kadomtseva@nizhgma.ru

3-гидрокси-3-метилглютарил-кофермент А редуктаза (HMGR) - фермент, катализирующий синтез мевалоновой кислоты, лимитирующую стадию метаболического пути синтеза холестерина и других изопреноидов. ГМГ-КоА-редуктаза представляет собой гликопротеин с молекулярной массой 97 килодальтон, который обнаруживается в эндоплазматическом ретикулуме всех клеток (клетки печени, тонкого кишечника, надпочечников, половых желез), обладающих способностью синтезировать холестерин. Ген кодирующий этот фермент, локализован в хромосоме 5. Данный фермент является мишенью лекарств, снижающих уровень холестерина (статинов). Редуктаза гидроксиметилглютарил кофермента А заякорена в мембранах эндоплазматического ретикулума и имеет семь трансмембранных доменов, активный центр располагается на длинном С-концевом домене, со стороны цитозоля. По некоторым данным, фермент содержит восемь трансмембранных доменов.

Этот микросомальный фермент животных и дрожжей превращает ГМГ-CoA (3-гидрокси-3- метилглутарил -CoA) в мевалонат путем двухступенчатого восстановления за счет NADPH (на первом этапе синтезахолестерола из ацетил-CoA). Предполагается что эта реакция является скорость-лимитирующей стадией на пути синтеза холестерола. ГМГ-КоА-редуктаза - активна в дефосфорилированной форме и активируется в абсорбтивный период при участии инсулина. Ингибируется – путем фосфорилирования под действием глюкагона (в постабсорбтивный период и при голодании). ГМГ-КоА-редуктаза катализирует лимитирующую раннюю стадию синтеза холестерина.

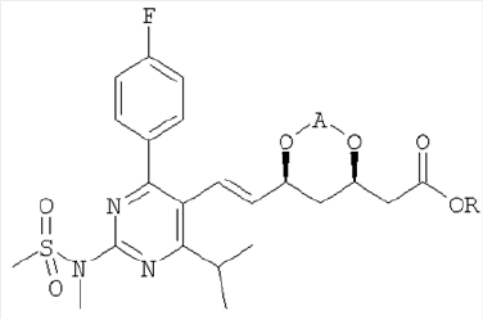
По химической структуре статины классифицируются на препараты, в структуре которых имеется декалиновое кольцо (симвастатин, правастатин), и препараты, в составе которых имеются фторфенильная (розувастатин, флувастатин, церивастатин) и метильная группа (аторвастатин).

Известно, что розувастатин {(E)-7-[4-(4-фторфенил)-6-изопропил-2-[метил(метилсульфонил)амино]пиримидин-5-ил](3P,58)3,5-дигидроксигепт-6-еновой кислоты кальциевая соль} применяется в качестве активного ингредиента и способ его синтеза впервые описаны в патенте EP 521471. Это гиполипидемическое_лекарственное средство IV поколения из группы статинов.



В настоящее время доказано, что кандесартан и розувастатин по отдельности снижали атеросклероз на примерно 35% и 25% соответственно. Комбинация снижала атеросклероз на 70%, демонстрируя синергетический эффект.

Согласно патенту RU 2 372 349 существует способ получения кальциевой соли розувастатина - (E)-7-[4-(4-фторфенил)-6-изопропил-2-[метил(метилсульфонил)амино]пиримидин-5-ил](3R,5S)-3,5-дигидроксигепт-6-еновой кислоты, полезной в качестве ингибитора HMG-CoA-редуктазы. Способ включает кислотный гидролиз ацетальной защитной группы в соединении формулы:



Натриевая соль и кальциевая соль соединения (E)-7-[4-(4-фторфенил)-6-изопропил-2-[метил(метилсульфонил)амино]пиримидин-5-ил](3R,5S)-3,5 дигидроксигепт-6-еновой кислоты также были раскрыты в европейском патенте 0521471.

Таким образом, в настоящее время существует потребность в разработке и получении твердых лекарственных форм, содержащих розувастатин, отличающихся высокой химико-физической стабильностью при хранении в течение длительного времени и простотой изготовления, а также позволяющей расширить арсенал гиполипидемических препаратов отечественного производства.

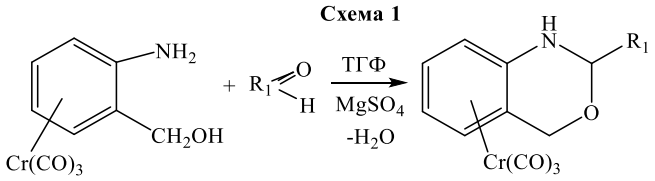
Синтез η^6-хромтрикарбонильных комплексов 1,4-дигидро-2Н-3,1-бензоксазинов

Тимофеева А.А., Артемов А.Н., Сазонова Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: alyona.zlobinowa@yandex.ru

В настоящее время внимание исследователей привлекают различные азотсодержащие гетероциклические системы, особенно содержащие в своем составе несколько различных гетероатомов, которые могут рассматриваться как исходные вещества для построения новых биологически активных соединений. В этом плане представляют интерес 1,4-дигидро-3,1-бензоксазины и их производные, которые находят применение в органическом синтезе.

Целью настоящей работы является получение ряда новых представителей бензоксазинов, а также их аренхромтрикарбонильных аналогов. В качестве исходного аминоспирта использовался полученный нами впервые (η^6-о-аминобензиловый спирт)хромтрикарбонил, а карбонильными соединениями служили формальдегид, ацетальдегид, бензальдегид и бензальдегидхромтрикарбонил. Реакции конденсации между координированным аминоспиртом и альдегидами протекали в круглодонной колбе, в атмосфере аргона при комнатной температуре, при постоянном перемешивании, и приводили к образованию хромовых комплексов 1,4-дигидро-2Н-3,1-бензоксазинов в соответствии со схемой 1:

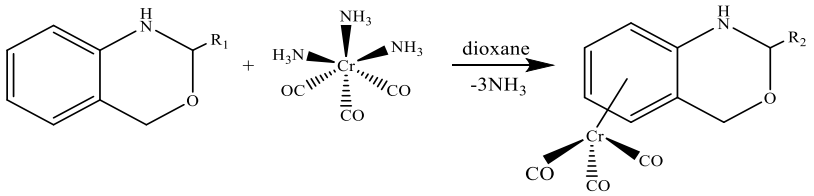
Схема 1



R_1=H,CH_3,Ph,Ph$(CO)_3$

Те же самые комплексы были получены встречным синтезом путем реакции 1,4-дигидро-2Н-3,1-бензоксазинов с триаминхромтрикарбонилом в среде кипящего диоксана, в соответствии со схемой 2:

Схема 2



R_1=H,CH_3,Ph,PhCr$(CO)_3$ **R_2=H,CH_3,Ph,PhCr$(CO)_3$**

Все полученные продукты выделены методом колоночной хроматографии, очищены перекристаллизацией из смеси гексан-этилацетат и охарактеризованы с помощью ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ЯМР ^{1}Н- спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

Мембранные материалы на основе биополимера полигидроксиалканоата для мембранного выделения O_2 и CO_2 из газовых смесей

Ткач Н.А. [1], Rebocho A.[2], Crespo J.[2], Отвагина К.В.[1], Воротынцев И.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
[2]*FCT Universidade Nova de Lisboa, Лиссабон, Португалия*
E-mail: 95nataschk@gmail.com

Полигидроксиалканоаты (ПГА) – класс биоразлагаемых сложных полиэфиров, содержащих гидроксиациловый фрагмент. В зависимости от структуры мономерного звена, различают короткоцепочечные ПГА, содержащие от 3 до 9 атомов углерода в составе мономера, например, полигидроксибутерат (ПГБ); среднецепочечные ПГА, а также длинноцепочечные ПГА. Эти полиэфиры различного строения образуются в процессе жизнедеятельности некотрх штаммов бактерий *Pseodamanades*. Длинна мномерного звена ПГА обуславливает физико-химические и функциональные свойства полимера, таким образом, комбинируя необходимые штаммы плимерпродуцирующих бактерий, можно получить продукт желаемого состава.

Целью работы являлось получение ПГА различного состава в биореакторе, получение мембранных материалов на их основе и изучение физико-химических и газоразделительных свойств мембран.

Полигидроксиалканоат был получен путем бактериальной ферментации отходов маргарина в биореакторе с использованием штамма бактерий *Pseodamanades*, с последующей экстракцией в среде хлороформа и осаждением в ледяном этаноле. Состав полученного полимера идентифицировали методом ИК-спектроскопии. Мембраны на основе полигидроксиалканоата были получены методом полива 30% раствора полигидроксиалканоата в хлороформе на инертную подложку с последующим испарением растворителя в равновесных условиях.

По итогам проведения испытаний было установлено, что мембрана является гидрофобной (краевой угол смачивания 101°) и не изменяет своих размеров при нахождении в водной среде. По данным СЭМ было доказано, что мембрана имеет непористую, однородную структуру. В испытаниях по газоразделению мембрана на основе ПГБ продемонстрировала проницаемость по углекислому газу 53 Баррера и по кислороду 11 Баррер, идеальная селективность составила соответственно 5.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного, проект № 18-19-00453.

Получение нанокомпозитов на основе хитозана и поливинилпирролидона с наночастицами золота/серебра

Ткачук Е.К., Апрятина К.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: tkachuk.caterina@yandex.ru

Актуальной задачей нанотехнологий является получение композиционных материалов на основе полимеров, содержащих наночастицы (НЧ) благородных металлов, что обусловлено наличием у них необычных химических, физических и биологических свойств, что позволяет использовать их в различных областях. Структура НЧ, их размеры и свойства, а также стабильность композиционных материалов на их основе во многом зависят от способа получения, размера и конформационного состояния макромолекул полимерной матрицы.

Перспективным является синтез наночастиц (НЧ) с использованием в качестве стабилизатора природного полисахарида хитозана (ХТЗ) или поливинилпирролидона (ПВП), в связи с их биосовместимостью и гипоаллергенностью. НЧ серебра и золота в настоящее время широко применяются в системах доставки лекарственных средств и в составе ранозаживляющих материалов.

Для использования нанокомпозитов в описанных выше областях важно знать размерные характеристики НЧ, влияющих на свойства конечного продукта и факторы, влияющие на их размеры.

Целью работы явилось получение нанокомпозитов ХТЗ и ПВП с НЧ серебра и золота и исследование влияния полимерной матрицы на размерные характеристики НЧ.

Была изучена кинетика формирования НЧ серебра и золота при УФ-индуцированном восстановлении допантов $HAuCl_4$ и $AgNO_3$ в растворах полимера-стабилизатора на спектрофотометре УФ и видимого света Shimadzu UV-1650. Наблюдали возникновение и нарастание полосы плазмонного поглощения, характерной для НЧ в соответствующих областях длин волн: для НЧ золота - 520-550 нм, для НЧ серебра 390-420 нм. Размерные характеристики и полидисперсность частиц полимер-НЧ в сверхразбавленных растворах определяли методом DLS на анализаторе размеров частиц и дзета-потенциала NanoBrook Omni (Brookhaven Instruments Corporation, США).

Образование комплекса полимер-НЧ во всех системах приводит к уменьшению размеров частиц по сравнению с исходными макромолекулами полимера. Кроме того, размеры частиц комплексов ХТЗ-НЧ для спиральной конформации макромолекул ХТЗ меньше, чем для конформации клубка. При этом снижение размеров комплексов (по сравнению с исходной макромолекулой ХТЗ) тем существеннее, чем больше ММ полимера.

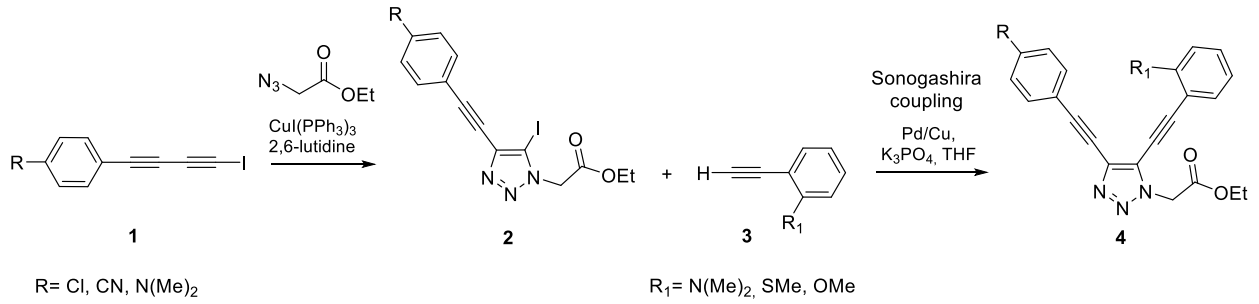
Синтез и изучение флуоресцентных свойств 4,5-диэтинил-1,2,3-триазолов

Токарева П.В., Данилкина Н.А., Говди А.И.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: k_n_ch@mail.ru

В настоящее время всё большую популярность приобретает изучение флуоресцентных свойств органических соединений. Одним из перспективных классов органических соединений для создания флуоресцентных меток являются производные 1,2,3-триазолов [1]. В их создании большую роль играют клик-реакции азид-алкинового циклоприсоединения (ААС). В литературе описаны разнообразные варианты этой реакции, но отсутствуют данные об использовании 1-иодбута-1,3-диинов в ААС.

Цель работы заключалась в разработке метода синтеза 4-этинил-5-иод-1,2,3-триазолов, исходя из 1-иодбута-1,3-диинов, и их использование как промежуточных продуктов для получения флуоресцентных меток.

Исходные 1-иод-бута-1,3-диины были получены с высокими выходами по известным методикам из терминальных диацетиленов. В результате оптимизации условий ААС органических азидов к 1-иодбута-1,3-диинам было установлено, что наиболее эффективной каталитической системой является $CuI(PPh)_3$/2,6-лутидин. В этих условиях ожидаемые 4-этинилзамещённые 5-иод-1*H*-1,2,3-триазолы образовывались с высокими выходами.



Наличие атома иода в положении 5 триазольного цикла позволило нам синтезировать 4,5-диэтинилтриазолы по реакции Соногаширы.

Детали синтеза и изучение флуоресцентных свойств соединений **4** будут обсуждаться в докладе.

Работа поддержана грантом РФФИ мол_а 18-33-01213 (2018-2019). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» и Ресурсного Образовательного Центра по направлению химия.

Список литературы

[1] Wu C. et al. // J. Med. Chem. 2017. V. 60 (3). P. 987–999.

Синтез полимерных наносфер с морфологией типа «ядро-оболочка» на основе бутилметакрилата и диметиламиноэтилметакрилата

Точилов Д.М., Медведева Е.А.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: jeffray@mail.ru

Получение и исследование полимерных наночастиц с различной морфологией – актуальные задачи современной химии, поскольку физико-химические свойства таких объектов обусловливают широчайшие возможности их применения [1]. Перспективное и практически значимое направление использования полимерных наносфер – создание носителей различных частиц: катализаторов, биологически активных и лекарственных соединений. В связи с этим активно ведется разработка методик синтеза различных сферических полимерных наноразмерных объектов [2].

Цель данной работы состояла в разработке условий синтеза полимерных наносфер с морфологией типа «ядро-оболочка». В качестве ядра был выбран полибутилметакрилат, в качестве оболочки – сетчатый сополимер диметиламиноэтилметакрилата с дивинилбензолом. Выбор указанных полимеров был обусловлен задачей последующего удаления ядра путем растворения в подходящем растворителе для получения полых наносфер.

Синтез проводили методом гетерогенной полимеризации по радикальному механизму. Инициатор полимеризации – персульфат калия, активатор – метабисульфит натрия, растворитель – вода. Для стабилизации водной эмульсии бутилметакрилата использовали полимерное ПАВ плюроник 123 (триблок-сополимер $ПЭГ_{20}$-$ППГ_{70}$-$ПЭГ_{20}$).

Полимеризация ядра, а затем оболочки проводилась непрерывно. Методоми гравиметрии и динамического рассеяния света была исследована кинетика процесса полимеризации мономера ядра – бутилметакрилата, определен промежуток времени, оптимальный для начала полимеризации сомономеров оболочки. Методом динамического светорассеяния установлено, что синтезированные системы являются монодисперсными с гидродинамическим радиусом частиц R_h от 40 до 60 нм. Сферическая форма частиц подтверждена методом атомно-силовой микроскопии.

Исследование стабильности полученных водных дисперсий позволило судить об их агрегативной устойчивости, которая обеспечена структурно-механическим фактором – наличием полимерного ПАВ на поверхности частиц.

Список литературы

[1] Kocak G., Tuncer C., Butun V. // The Royal Society of Chemistry: Polymer Chemistry. 2017. V. 8. P. 144-176.
[2] Shen J., Xu J., Hu Y. et al. // Colloid and Polymer Science. 2017. V. 295. Issue 4. P. 679-688.

Взаимосвязь физико-химических и биологических свойств таутомеров оротата калия

Тукмачева К.А.[1], Чучкова Н.Н.[1], Канунникова О.М.[2], Аксенова В.В.[2], Сметанина М.В.[1]

[1]*Ижевская Государственная Медицинская Академия, Ижевск, Россия*

[2]*Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Ижевск, Россия*

Актуальность исследования обусловлена исключительной ролью таутомерных превращений в физико-химических и биохимических процессах. Свойства таутомеров могут существенно различаться, и ответственным за направление и скорость химической или биохимической реакции может оказаться таутомер с низкой концентрацией, присутствие которого в реакционной смеси не предполагается.

В данной работе методом механоактивации оротата калия в оксо-форме получены образцы с преимущественным содержанием гидрокси- и дигидрокси-форм.

В процессе механоактивации тип кристаллической структуры оротата калия не изменяется, однако меняются основные параметры элементарной ячейки, наблюдается уширение дифракционных линий, что свидетельствует о снижении размеров кристаллитов и росте уровня микроискажений решетки. Анализ РФЭС и NEXAFS спектров показал, что механоактивация приводит к последовательному превращению оксо-формы в гидрокси- и дигидрокси формы оротата калия. В дистиллированной воде таутомеры имеют разную растворимость. ИК-спектры свидетельствуют о сохранении структурного различия таутомеров в водных растворах.

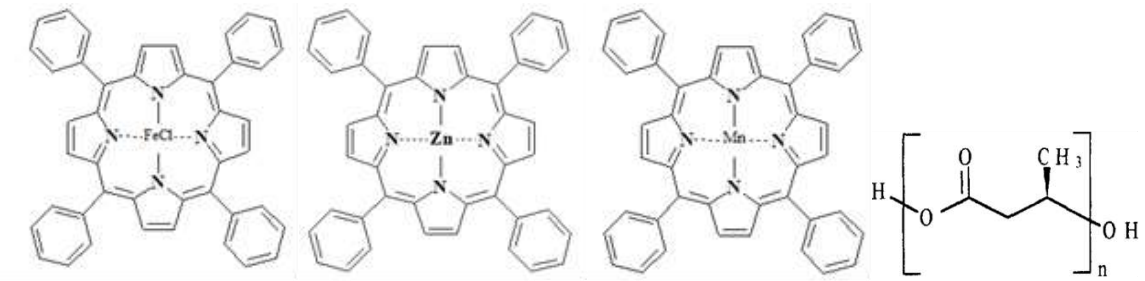
Оценка биологической активности проводилась на основании анализа микроэлектрофоретической подвижности живых клеток. Наибольшую биологическую активность по отношению к буккальным клеткам и эритроцитам проявляет гидрокси-форма оротата калия. Активность дигидрокси-формы ниже, чем активность оксо-формы оротата калия.

Обсуждается взаимосвязь природы функциональных групп и биологической активности таутомеров оротата калия.

Биополимерные материалы медицинского назначения на основе полигидроксибутирата с металлопорфиринами

Тюбаева П.М.[1,2], Ольхов А.А. [1,2], Карпова С.Г.[2], Лобанов А.В.[3], Попов А.А. [1,2]
[1] *Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва, Россия*
[2] *Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
[3] *Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*
E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru

Высокопористые полимерные носители биологически активных веществ в настоящее время находят широкое применение в биологии и медицине в качестве матриц пролонгированного действия, матриксов для клеточной инженерии, антибактериальных терапевтических систем, матриц контролируемого высвобождения лекарственных веществ и др. [1]. Для создания антибактериальных полимерных систем используют комплексы порфиринов с различными металлами [2]. Целью настоящей работы являлось изучение влияния комплексов цинка, марганца и железа с тетрафенилпорфирином на надмолекулярную структуру ультратонких волокон поли-(3-гидроксибутирата), получаемых методом электроформования.



1. 2. 3. 4.

Рис. 1. Металлопорфирины, использованные в работе: 1 – железо-порфирин (FeClТФП); 2 – цинк-порфирин (ZnТФП); 3 – марганец-порфирин (MnТФП); 4 – мономерное звено биополимера поли-(3-гидроксибутирата).

Как показали многочисленные исследования, морфология полимерного волокна существенным образом влияет на комплекс физико-механическиех, диффузионных свойств, кинетику биодеградации. На надмолекулярную структуру волокна оказывают влияние не только молекулярные характеристики полимера, но и введение в формовочный раствор веществ различной химической природы. Поэтому проблема формирования волокон определенной морфологии является одной из актуальной и практически значимой на сегодняшний день.

Список литературы

[1] Xie G., Wang Y., Han X., Gong Y., Wang J. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. №26. P. 7116-7123.
[2] Kong L., Ziegler G.R. // Biomacromolecules. 2012. V. 13. P. 2247-2253.

Новые оптически активные производные ряда 3-пирролин-2-она: синтез и строение

Фаизова Р.Г.[1], Кузнецов Д.Р.[1], Смирнов И.С.[1], Потапова Л.Н.[1], Лодочникова О.А.[1,2], Курбангалиева А.Р.[1]
[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[2]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
E-mail: RoGFaizova@kpfu.ru

Пятичленные азотсодержащие гетероциклы ряда 3-пирролин-2-она на протяжении многих лет находятся в фокусе медицинской химии, поскольку ненасыщенный γ-лактамный фрагмент является ключевым в растущем числе биологически активных молекул. В плане поиска новых биологически активных соединений особый интерес всегда вызывает получение энантиомерно чистых образцов.

Ранее нами был разработан удобный подход к синтезу различных 4-арилтиопроизводных 5-гидрокси-3-пирролин-2-она, основанный на реакциях *N*-нуклеофилов с соответствующими 5-алкокси-2(5*H*)-фуранонами, содержащими тиозаместитель у атома углерода С(4) лактонного цикла [1]. С целью получения новых оптически активных производных 3-пирролин-2-она в данной работе в реакции с фуранонами были вовлечены хиральные аминоспирты ((1*S*,2*R*)-аминоинданол, (*R*)-фенилглицинол).

Из мукохлорной кислоты и метилового спирта был получен 5-метокси-2(5*H*)-фуранон, который при взаимодействии с *пара*-тиокрезолом в присутствии триэтиламина был превращен в 4-тиозамещенный 5-метоксифуранон [1]. В реакциях аминирования последнего хиральными аминоспиртами выделены новые 5-гидрокси-3-пирролин-2-оны, содержащие фрагменты аминоинданола и фенилглицинола, в стереоизомерно чистом виде. Их молекулы содержат две гидроксильные группы (во фрагменте аминоспирта и у атома углерода C^5 лактамного цикла), при внутримолекулярной дегидратации получены новые типы азот- и кислородсодержащих конденсированных систем. Строение всех новых оптически активных производных 3-пирролин-2-она доказано методами спектроскопии ИК, ЯМР ^{1}H, ^{13}C{^{1}H}, HSQC и COSY. Молекулярная и кристаллическая структура некоторых соединений охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно–образовательных центров.

Список литературы

[1] Косолапова Л.С., Курбангалиева А.Р., Валиев М.Ф., Лодочникова О.А., Бердников Е.А., Чмутова Г.А. // Изв. АН, Сер. хим. 2013. № 2. С. 457–463.

Очистка маслосодержащих систем природными и синтетическими полимерами

Фалалеева Т.С., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: emi08@list.ru

Большой практический интерес вызывает контактная очистка отработанных изоляционных масел с участием флокулянтов, позволяющих сократить по времени технологический процесс на стадии удаления кислого шлама [1].

Изучена флокуляция суспензии диоксида кремния со средним радиусом частиц $\overline{R} = 1.9 \cdot 10^{-6}$ м, $\xi = -11.4$ мВ и с плотностью $\rho = 1.92 \cdot 10^3$ кг/м^3 в отработанном трансформаторном масле с участием природных полисахаридов – хитозан (К1) с $M = 0.08 \cdot 10^6$ и $\beta = 51.2$ мол.%, пектин (А) с $M = 0.04 \cdot 10^6$ и $\beta = 10$ мол.% и статистического сополимера акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата (К2) с $M = 3.8 \cdot 10^6$ и $\beta = 4$ мол.%.

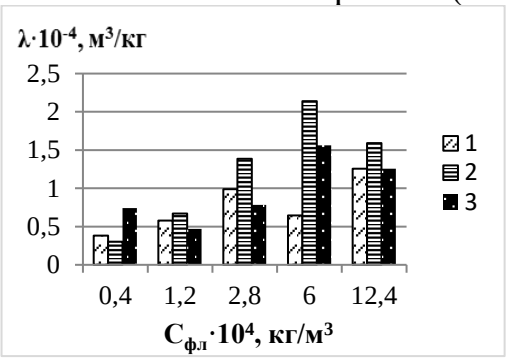


Рис. 1 Концентрационная зависимость флокулирующей активности полимеров: 1- К2, 2 - А, 3 – К1

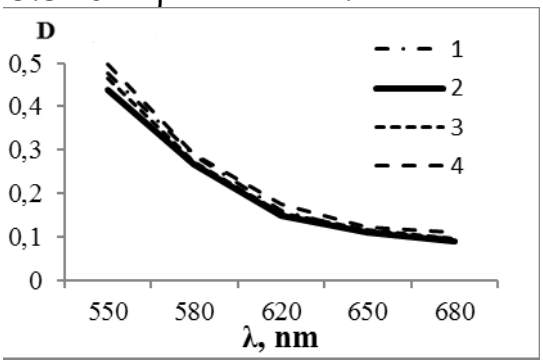


Рис. 2 Оптическая плотность надосадочной жидкости при флокуляции полимером: 1- К2, 2 - А, 3 – К1, 4 – исходное масло

Проанализировано влияние концентрации природных и синтетических полимеров на их флокулирующие активности в маслосодержащих системах (рис. 1). Наибольшие значения параметра λ отмечены для пектина, что коррелирует с размерами образующихся агрегатов-флокул. Результаты по оптической плотности D (рис. 2) свидетельствуют об осветлении надосадочного слоя очищенной жидкости, что позволяет получить качественную оценку степени окисленности трансформаторного масла.

Полученные в работе результаты по флокулирующим показателям и степени осветления позволят прогнозировать эффективность очистки маслосодержащих систем с участием природного полисахарида – пектина. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№18-03-00099).

Список литературы

[1] Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г., Лопатина Е.В., Фалалеева Т.С. // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 14. С. 5-9.

Синтез N-оксидных бороновых кислот и эфиров

Федорова В.А., Филимонов В.Д.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: Fedorvalya1006@mail.ru

Органические соединения, содержащие бор, известны более века, которые относятся к числу наиболее широко используемых реагентов в органическом синтезе [1]. Благодаря уникальной реакционной способности арил- и гетеробороновые кислоты и эфиры послужили основой для открытия новых и новых реакций в различных областях: ассимметрический синтез [2], металлкатализируемые реакции [3], кислотный катализ [4], многокомпонентные реакции [5].

На кафедре биотехнологии и органической химии Томского Политехнического Университета был синтезирован ряд N-оксидных пиридиндиазоний трифторметансульфонатов, которые хорошо растворимы не только органических растворителях, но и в неорганических. Впервые, были синтезированы N-оксидпиридин бороновые кислоты и эфиры (рис.1).

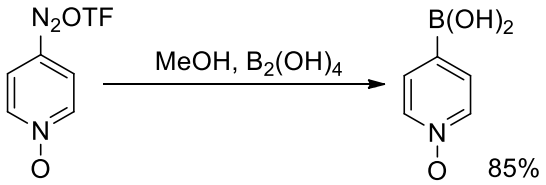


Рис. 1. Реакция борирования N-оксидных пиридиндиазоний трифторметансульфонатов.

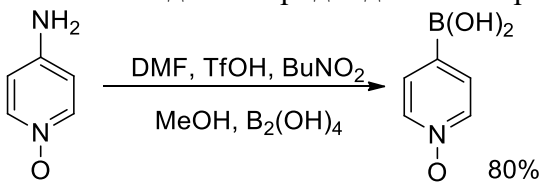


Рис. 2. Реакция in situ получения N-оксидных пиридинбороновых кислот.

Также был показан прямой метод введения бороновой группы через диазотирование/борирование (рис. 2) N-оксидных пиридинаминов. Реакция протекает при комнатной температуре с бурным выделением газа.

Список литературы

[1] Hall D.G., Boronic Acids: Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine, 2005.
[2] Hernandez E., Canales E., Gonzalez E., Soderquist J.A. // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 1389-1395.
[3] Miyaura N., Suzuki A. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 2457-2483.
[4] Ishihara K., Yamamoto H. // Eur. J. Org. Chem. 1999, V. 3. P. 527-538.
[5] Petasis N.A., Zavialov I.A. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 11798-11799.

Синтез водных дисперсий акриловых сополимеров для создания твердых лекарственных форм

Федорович Н.А., Цыганова В.А., Тарасова А.А., Коротнева И.С.
Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия
E-mail: nikolayfedorovich95@gmail.com

Внедрение в фармацевтическую практику новых компонентов из класса высокомолекулярных соединений позволяет создавать лекарственные формы с заданными биофармацевтическими свойствами, в том числе с пролонгированным высвобождением лекарственных веществ. Целью проводимых исследований явилась разработка связующего на основе латексов акриловых сополимеров, которое может быть использовано на стадии влажного гранулирования при создании таблеток с нерастворимой полимерной матрицей.

В настоящей работе разработаны рецептуры получения латексов сополимеров на основе метакриловой кислоты, метилметакрилата, бутилакрилата, гидроксипропилметакрилата, установлены условия их получения (соотношение и концентрации компонентов реакционной смеси, температурный режим), обеспечивающие высокую скорость реакции и выход сополимера. Синтезированные латексы испытывались в качестве связующих при получении гранулята модельной таблеточной смеси, состоящей из микрокристаллической целлюлозы, лактозы, аэросила, крахмала кукурузного и активной фармацевтической субстанции - метамизола натрия [1]. Влажная грануляция осуществлялась путем протирания увлажненной таблеточной смеси разработанным составом на установке для влажного гранулирования через сита с размером ячеек 1; 1,25; 1,6 мм и скоростью вращения вала 100 об/мин. После высушивания и обработки гранулятов опудривающей смесью изучалось фракционное распределение частиц гранулятов. В работе выбрана концентрация и количество связующего с целью минимизации образования мелкодисперсной фракции с размером частиц гранулята 180 мкм и меньше для обеспечения его хороших технологических свойств (сыпучести, прессуемости). Внешний вид образующихся гранул изучался микроскопированием, установлено, что гранулы представляют собой прочные агломераты округлой или овальной формы.

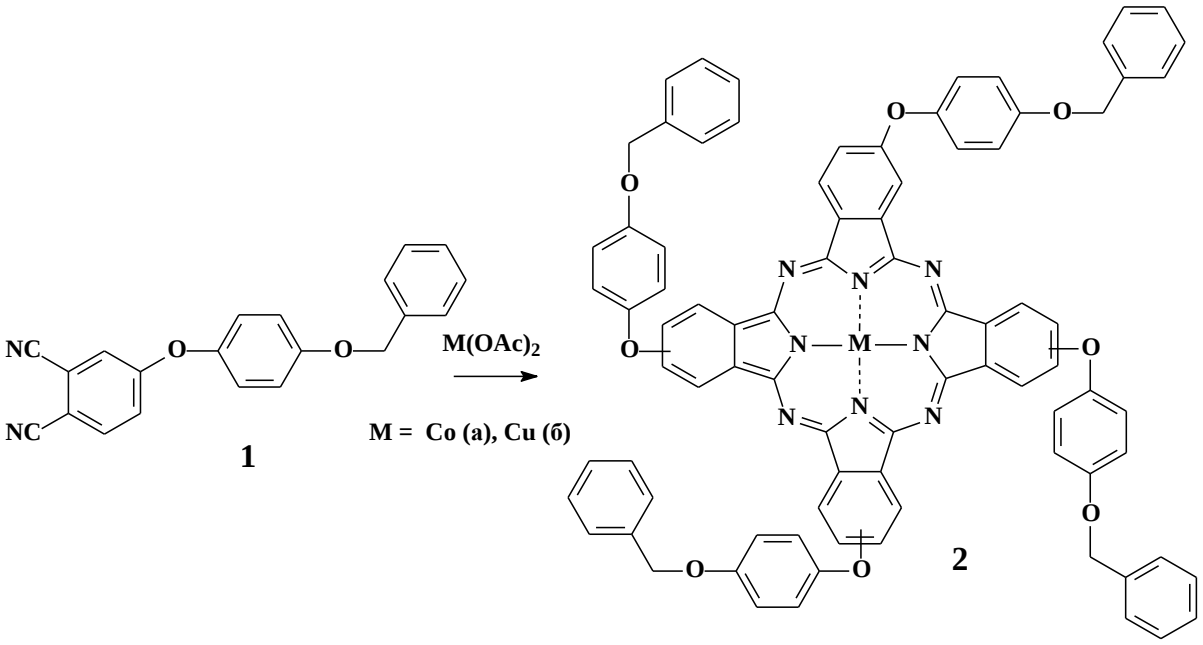
Список литературы

[1] Федорович Н.А., Цыганова В.А., Тарасова А.А., Коротнева И.С. Получение гранулята таблеточной смеси с использованием водных дисперсий акриловых сополимеров в качестве связующих // Сборник материалов VIII Всероссийская научная конференция студентов и аспирантов с международным участием «Молодая фармация – потенциал будущего», Санкт-Петербург, 23-24 апреля 2018 г.: сб. материалов конф. – Санкт-Петербург, 2018. – С. 537-539.

Тетра-4-(4’-бензилоксифенокси)фталоцианины меди и кобальта и сульфокислоты на их основе

Федотова А.Е., Тихомирова Т.В., Шапошников Г.П.
Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ МГЦ, Иваново, Россия
E-mail: nastyna_25.05@mail.ru

Данная работа посвящена синтезу и изучению спектральных свойств тетра-4-(4’-бензилоксифенокси)фталоцианинов меди и кобальта и их сульфокислот.



Схема

Синтез тетра-4-(4’-бензилокифенокси)фталоцианинов (**1а,б**) осуществляли нитрильным методом путем взаимодействия 4-бензилоксифеноксифталонитрила с ацетатами кобальта и меди при температуре 185-190°С. Получение сульфокислот тетра-4-(4’-бензилоксфенокси)фталоцианинов (**2а,б**) осуществляли сульфохлорированием соответствующих замещенных фталоцианинов (**1а,б**) с последующим гидролизом образовавшихся сульфохлоридов при их кипячении с водой.

Подтверждение состава и структуры синтезированных соединений проводили с привлечением современных физико-химических методов анализа.

Полученные фталоцианины (**1а,б**) обладают растворимостью в хлороформе и ДМФА, а их сульфокислоты (**2а,б**) – в воде, что позволило изучить их спектральные характеристики в данных растворителях.

Работа выполнена в рамках Государственного задания 4.1929.20017/4.6 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Синтез и антибактериальная активность стереоизомерно чистых производных 5-ментилокси- и 5-борнилокси-2(5*H*)-фуранона

Хабибрахманова А.М.[1], Фаизова Р.Г.[1], Потапова Л.Н.[1], Шарафутдинов И.С.[1], Каюмов А.Р.[1], Лодочникова О.А.[1,2], Латыпова Л.З.[1], Курбангалиева А.Р.[1]
[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[2]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
E-mail: AMHabibrahmanova@kpfu.ru

Химия гетероциклов является крупнейшим и наиболее важным разделом современной органической химии. Гетероциклические соединения весьма разнообразны, проявляют широкий спектр практически полезных свойств, востребованы в органическом синтезе, их фрагменты входят в состав многих природных и синтетических биологически активных веществ. Данная работа посвящена разработке методов синтеза и изучению биологических свойств оптически активных тиоэфиров и сульфонов 2(5*H*)-фуранона, содержащих терпеновые фрагменты в 5 положении лактонного цикла.

В реакциях 3,4-дигалоген-2(5*H*)-фуранонов с *l*-ментолом и *l*-борнеолом, проводимых в условиях кислотного катализа, получены соответствующие 5-ментилокси- и 5-борнилоксипроизводные в виде смесей диастереомеров, из которых выделены индивидуальные *S*-стереоизомеры. Последние были вовлечены в реакции с тиофенолами в присутствии триэтиламина, в результате получены новые 5-ментилокси- и 5-борнилокси-4-арилсульфанилфурановы. При окислении арилтиоэфиров пероксидом водорода были выделены соответствующие сульфонильные производные фуранонового ряда в стереоизомерно чистом виде.

Исследована антибактериальная активность тиопроизводных фуранона, способность их ингибировать процессы роста и образования биопленок различными видами бактерий, оценены мутагенность и токсичность, влияние на генетический материал клетки и др. Обнаружены соединения, которые подавляют рост и образование биопленок клетками *Bacillus, Staphylococcus* [1] и *Streptococcus*, некоторые фурановы, кроме того, проявляют выраженный синергизм с антибиотиками аминогликозидного ряда и хлоридом бензалкония.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно–образовательных центров.

Список литературы

[1] Sharafutdinov I.S., Trizna E.Y., Baidamshina D.R., Ryzhikova M.N., Sibgatullina R.R., Khabibrakhmanova A.M., Latypova L.Z., Kurbangalieva A.R., Rozhina E.V., Klinger-Strobel M., Fakhrullin R.F., Pletz M.W., Bogachev M.I., Kayumov A.R., Makarewicz O. // Front. Microbiol. 2017. V. 8. Art № 2246.

Определение размеров частиц надмолекулярных образований в растворах смесей поливинилпирролидона и карбоксиметилцеллюлозы

Хлобыстова Е.С., Базунова М.В.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: khlobystovalena@yandex.ru

В настоящее время существуют различные методы для определения размеров надмолекулярных образований полимеров в растворе, например, некоторые виды микроскопии, седиментации и светорассеивания, но они имеют ряд недостатков. В данной работе для определения среднего размера частиц (r, нм) использовали метод спектра мутности. Данный метод применяют для широкого круга задач физической химии полимеров и коллоидов, биофизики и биохимии, так как является одним из самых точных и экспрессных.

В работе использовали 0,01% растворы поливинилпирролидона (ПВП) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), которые смешивали в различных соотношениях (к 50 мл раствора КМЦ добавляли по 5 мл раствора ПВП) для получения устойчивых полиэлектролитных комплексов с фиксированием мольного соотношения полимеров (x – количество порций раствора ПВП): $z = \frac{0{,}01M \cdot 5x\text{мл}}{0{,}01M \cdot 50\text{мл}}$,. Оптическую плотность полученных систем измеряли на фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн λ=315-750 при комнатной температуре. По методу спектра мутности, на основании турбидиметрических данных, находили значение волнового экспонента n, как тангенс угла наклона прямой в координатах $lg\tau - lg\lambda$, зависящий от размера и числа рассеивающих свет частиц, где $\tau = 2{,}3D/l_{кюв}$ - мутность системы; $l_{кюв}$ – длина кюветы, см. В диапазоне значений $2<n<4$, размер частиц можно определить по формуле: $r = \alpha\lambda_{ср.}/2\pi\mu_1$, где μ_1 –показатель преломления дисперсионной среды.

Таблица 1. Размеры надмолекулярных образований в растворах смесей ПВП-КМЦ.

Мольное соотношение полимеров (z)	Средние значения размеров частиц (r, нм)
0	72.8
1	72.8
3	400.2
6	133.4
7	145.5

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при определённых мольных соотношениях получены комплексы КМЦ-ПВП с размерами надмолекулярных образований, входящими в интервал размеров частиц истинно-коллоидных систем. Таким образом, метод спектра мутности позволяет производить оценку таких важных параметров, как конформационное состояние полимеров в растворе и вид макромолекулярных агрегатов, которые влияют на качество формируемых из раствора материалов.

Синтез и структура металлокомплексов на основе ди[(2-(3,4-диметокси)пиридилметил]селенида

Хромова О.В.[1], Мацулевич Ж.В.[2], Хрусталев В.Н.[1], Борисов А.В.[2]
[1]*Российский Университет Дружбы Народов, Москва, Россия*
[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: olvichrom@gmail.com

Селенорганические соединения и комплексы на их основе находят широкое применение в качестве биоактивных препаратов и в производстве материалов, используемых в современных высоких технологиях [1,2]. Значительный интерес в последние годы вызвало недавнее открытие антиоксидантной активности комплексов биологически распространенных переходных металлов с N,Se-донорными лигандами [2].

В представленной работе впервые синтезированы комплексы кобальта(II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с ди[(2-(3,4-диметокси)пиридилметил]-селенидом, содержащем в качестве потенциальных донорных центров атомы азота, селена и кислорода. Методом РСА изучена кристаллическая и молекулярная структура полученных комплексов и выявлено влияние природы металла – комплексообразователя на структурные характеристики комплексов. Установлено, что кадмиевый комплекс представляет собой полимер с биядерным элементарным звеном с координацией по двум донорным центрам в лиганде одновременно (рис. 1).

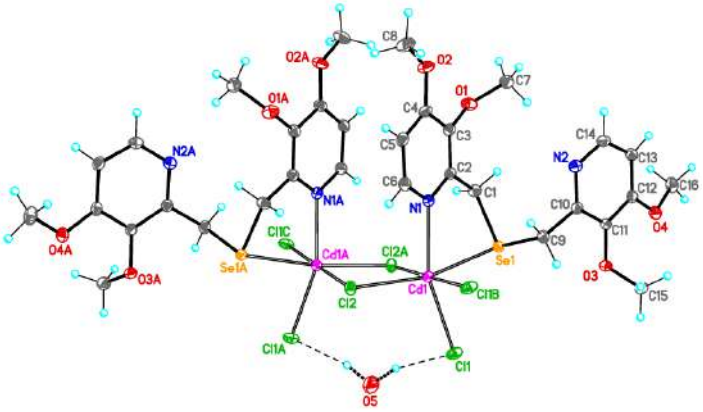


Рис. 1. Молекулярная структура полимера.

Список литературы

[1] Selenium and Tellurium Chemistry: From Small Molecules to Biomolecules and Materials // Woollins J.D., Laitinen R.S. (Eds.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. - 336 p.
[2] In Biochalcogen Chemistry: The Biological Chemistry of Sulfur, Selenium, and Tellurium // Bayse C.A., Brumaghim Ju.L. (Eds.). ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2013. - 223 p.

Изменение молекулярно-массовых характеристик коллагена при ферментативном гидролизе панкреатином

Часова В.О.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: tchasowa.vika@yandex.ru

Разработка новых гибридных тканезамещающих материалов для восстановления, сохранения и улучшения функции поврежденных тканей и органов является актуальной задачей современной медицины. Одной из ключевых проблем при использовании даже идеального источника клеточного материала является необходимость создания подходящего искусственного биомиметического матрикса. Поэтому основной задачей тканевой инженерии является создание клеточных матриц (скаффолдов) с последующим образованием сложных клеточных композиций, подобных ткани или органу. В качестве клеточных матриц предлагают использовать природные и синтетические полимеры, чаще других - белки, такие как коллаген, фибрин, фиброин шелка и др. Для получения матрицы применяют протеолитические ферменты, гидролизующие пептидную связь, при этом отмечается влияние молекулярно-массовых характеристик используемого полимера на свойства скаффолдов.

Цель работы – анализ изменений молекулярно-массовых характеристик коллагена, выделенного из покровных тканей разных животных [1], в процессе ферментативного гидролиза панкретином и тромбином в условиях, близких к таковым при формировании скаффолда. Главной задачей исследования явилось сравнение молекулярно-массовых параметров коллагена разной природы и с разной концентрацией фермента. Известно, что в настоящее время отдается предпочтение рыбному коллагену [2].

Эксперименты выполнены для коллагена 1 типа разного происхождения – из тресковой (ТК), свиной (СК), куриной (КК), бычьей (БК) кожи. Ферментативный гидролиз проводили при стандартных условиях. Результаты, свидетельствуют о том, что гидролиз коллагена происходит до низкомолекулярного узкодисперсного коллагена (Mw/ Mn~1,1) со значением ММ менее 20 кДа, причем, динамика и значения ММ различаются и при использовании разных ферментов, и для коллагена разной природы.

Список литературы

[1] Патент РФ 2314352. Способ получения уксуснокислой дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена. 2014.

[2] Gauza-Włodarczyk M., Kubisz L., Mielcarek S., et al. Comparison of thermal properties of fish collagen and bovine collagen in the temperature range 298–670 K // Materials Science and Engineering, C. 2017. V. 80. P. 468-471.

Анализ сополимеров бутилакрилата с винилбутиловым эфиром при компенсационной сополимеризации в присутствии триэтилбора

Часова Ю.О.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: y_chasova@mail.ru

Поиск новых путей синтеза полимерных материалов в условиях радикального инициирования с применением технологичных методик является актуальной и важной задачей. Активно развивающееся направление псевдоживой сополимеризации открывает новые пути модификации свойств сополимеров. Синтез сополимеров на основе виниловых мономеров, являющиеся композиционно-однородными и имеющие чередующуюся структуру, с использованием компенсационного способа представляет большой интерес, как в теоретическом, так и в практическом плане. Целью данной работы является анализ состава и молекулярно-массовых характеристик сополимеров бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ), образующихся при синтезе компенсационным способом в кипящем винилбутиловом эфире в присутствии триэтилбора (ТЭБ) как инициатора при варьировании времени введения активного мономера. При использовании системы триалкилборан-кислород в качестве инициатора радикальной полимеризации наблюдается образование полимерных цепей по механизму обратимого ингибирования за счет бороксильных радикалов, образующиеся при окислении триалкилборана. Бороксильные радикалы оказываются относительно стабильными за счет делокализации свободного электрона на вакантной р-орбитали атома В аналогично известным нитроксильным. Так, было установлено, что при полимеризации ММА, инициируемой системой органоборан-кислород, наблюдаются характерные черты «живой» радикальной полимеризации [1]. При сополимеризации БА с ВБЭ компенсационным способом в присутствии ТЭБ как инициатора формируются два центра роста полимерной цепи – олигомерный и низкомолекулярный, причем с ростом конверсии кривая молекулярно-массового распределения первого смещается в область больших значений молекулярных масс. В данной работе синтез сополимеров БА с ВБЭ проводили компенсационной сополимеризацией при избытке и кипении последнего в присутствии ТЭБ как инициирующей системы. Дозирование БА осуществляли в течение разного времени. Полученные сополимеры были охарактеризованы по составу методом ИК-спектроскопии и по молекулярно-массовому распределению методом гель-проникающей хроматографии.

Список литературы

[1] Заремский М.Ю., Гарина Е.С., Гурский М.Е., Бубнов Ю.Н. Системы органобораны - кислород воздуха как нетрадиционные инициаторы радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2013. Т. 55. № 5. С. 601–624.

Исследование взаимодействия ацетилсалициловой кислоты с пектином методом ИК спектроскопии

Чекунков Е.В., Минзанова С.Т., Милюков В.А.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
E-mail: evchekunkov@gmail.com

В настоящее время интенсивно ведутся работы по изучению комплексообразования полисахаридов с лекарственными препаратами [1]. Перспективным способом синтеза новых лекарств является комплексообразование пектиновых полисахаридов с известными лекарственными препаратами, позволяющее сохранить фармакологические свойства исходного лекарственного средства, повысить растворимость и биодоступность, снижая при этом побочные эффекты и токсичность [2]. Выбор пектинов обусловлен тем, что они обладают широким спектром биологической активности (противовоспалительной, иммуномодулирующей, антибактериальной, противоопухолевой), используются в лечебно-профилактических целях при лечении желудочно-кишечных заболеваний и в качестве детоксикантов тяжелых металлов и радионуклидов, а также регуляторов процессов обмена в организме человека.

Нами разработаны новые комплексы пектиновых полисахаридов с ацетилсалициловой кислотой (АСК), позволяющие снизить ульцерогенное действие ацетилсалициловой кислоты. Идентификация полученных продуктов проведена с помощью комплекса физико-химических методов (ИК спектроскопия, ДСК/ТГА, элементный анализ). Сравнительный анализ ИК спектров пектина, АСК и их комплекса (массовое соотношение 8:1) показал смещение полос поглощения валентных колебаний ОН-групп и карбоксильных групп пектина, и валентного колебания карбонильной группы АСК (табл. 1), что связано с участием этих групп в межмолекулярных взаимодействиях.

Таблица 1. Положение максимумов основных характеристичесикх полос (в $см^{-1}$) ИК-спектров исследуемых образцов

Преимущественные типы колебаний	Контрольный образец пектина	Ацетилсалициловая кислота	Комплекс пектин-АСК 8:1
$\nu(OH)$, $\nu(H_2O)$	3415	3490	3424
$\nu(C{=}O)_A$, $\nu(C{=}O)_E$	1746	1754	1753
$\nu(C{=}O)$	-	1689	1692
$\nu(CH)$	-	1606	1607
$\delta_{as}(CH_3)$	1442	1458	1458
$\delta(CH)$	1236	1221	1223

Список литературы

[1] Tolstikova T.G., Khvostov M.V., Bryzgalov A.O. // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. 2009. V. 9. P. 1317-1328.
[2] Badykova L. A., Fatykhov A. A., Mudarisova R. Kh. // Russian Journal of General Chemistry. 2014. V. 84. P. 2004–2008.

Ферментативная деструкция ацетата и сукцинамида хитозана в полимер-коллоидных дисперсиях с золями йодида серебра

Чернова В.В.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: polymer-bsu@mail.ru

В настоящее время в медицинских целях все более широко применяются вещества в коллоидном состоянии, в их числе коллоидные растворы серебра и его производных, проявляющие бактерицидное, противогрибковое действие. При этом перспективны не только сами коллоидные растворы, но и полимер-коллоидные дисперсии (ПКД) на их основе, в которых полимер не только играет роль стабилизатора термодинамически неустойчивого лиофобного золя, но и выполняет роль матрицы-основы. При этом использование ПКД в медицинских целях предопределяет выбор полимера-основы в пользу биополимеров, особенно небелковой природы, проявляющих низкую иммуногенность, в качестве таковых можно применять ацетат (АХТЗ) и сукцинамид хитозана (СХТЗ), характеризующиеся био- и гемосовместимостью, а также, что особенно важно, деструктирующих под действием жидких сред организма с образованием нетоксичных продуктов. Необходимо учитывать тот факт, что не только полимер оказывает влияние на лиофобный золь, но и он, в свою очередь, способен предопределить структурно-физическое состояние полимера, что, может сказаться и на комплексе физико-химических свойств материала, например, сорбционной способности полимерной матрицы, или скорости ее биодеструкции. Целью данной работы стало изучение особенностей ферментативной деструкции АХТЗ и СХТЗ в ПКД. Золи йодида серебра получали конденсационным способом смешением растворов нитрата серебра и йодида калия (концентрации 0.001, 0.01, 0.015, 0.02 М) в различных объемных соотношениях. Для получения положительно заряженных коллоидных частиц в избытке брали $AgNO_3$, а для отрицательно заряженных – KI, соответственно. ПКД получали путем сливания предварительно приготовленных растворов золя и полимера в объемных соотношениях 1 к 1. Характеристическую вязкость исходных и подвергнутых ферментативной деструкции (действию гиалуронидазы) полимеров определяли на вискозиметре Уббелоде при температуре T=25±1ºC и рассчитывали, используя подход Баранова. Степень структурирования раствора определяли по тангенсу угла наклона прямой экспериментальной зависимости удельной вязкости от концентрации полимера в растворе в логарифмических координатах.

Установлено, что присутствие в растворах АХТЗ и СХТЗ заряженных частиц золя вызывает уменьшение характеристической вязкости за счет сжатия макромолекулярного клубка и к повышению степени агрегации полимеров в растворе. При этом растворы ПКД характеризуются меньшей скоростью ферментативной деструкции, чем индивидуальные растворы АХТЗ и СХТЗ, что позволяет получить материалы с повышенной устойчивостью к биорезорбции.

Разработка метода синтеза новых оптически активных производных ряда 1,5-диазациклооктана

Чулакова Д.Р.[1], Смирнов И.С.[1], Латыпова Л.З.[1], Лодочникова О.А.[1,2], Прадипта А.Р.[3], Танака К.[1,3], Курбангалиева А.Р.[1]
[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[2]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
[3]*Кластер новаторских исследований RIKEN, Вако, Япония*
E-mail: DRChulakova@kpfu.ru

Азотсодержащие гетероциклы, несущие 1,5-диазациклооктановый фрагмент, являются очень привлекательными объектами в синтезе различных новых производных, обладающих потенциональной биологической активностью, а также как сильные основания и лиганды в химии комплексов переходных металлов. Производные 1,5-диазациклооктана остаются в значительной мере малоизученным классом соединений, что в основном объясняется отсутствием общих препаративных методов синтеза такого рода молекул. Известные на сегодняшний день хиральные производные данного класса *N*-гетероциклов крайне немногочисленны, данные об их синтезе и строении представлены в литературе единичными публикациями.

Данная работа выполнена в русле исследований в области синтеза и изучения строения новых оптически активных 2,6-дизамещенных производных 1,5-диазациклооктанового ряда. Из конденсированных *N,O*-гетероциклов ряда диоксазолидино[1,5]-диазациклооктана [1], которые синтезировали из акролеина и оптически активных аминоспиртов ((*R*)-2-фенилглицинол и (1*S*,2*R*)-1-амино-2-инданол), в реакциях алкилирования различными магнийорганическими реагентами получена серия новых производных 1,5-диазациклооктана, содержащих заместители во втором и шестом положениях восьмичленного цикла, в виде чистых стереоизомерных форм. Последние были подвергнуты каталитическому гидрогенолизу, в результате выделены оптически активные, незамещенные по атомам азота производные 1,5-диазациклооктана, труднодоступные другими способами.

Строение всех полученных соединений доказано методами спектроскопии ЯМР ^{1}H, ^{13}C{^{1}H}, HSQC, HMBC, молекулярная и кристаллическая структура отдельных индивидуальных диастереомеров 2,6-диалкилпроизводных 1,5-диазациклооктана охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно–образовательных центров.

Список литературы

[1] Pradipta A.R., Latypova L., Chulakova D., Smirnov I., Kurbangalieva A., Tanaka K. // Heterocycles. 2018. V. 97. doi: 10.3987/REV-18-SR(T)4.

Новый подход к синтезу хромофоров на основе 6-стирилзамещённых 2-хлорпиридинов

Чунихин С.С., Дмитриев В.С., Ершов О.В.
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия
E-mail: chunikhinss@mail.ru

Нами разработан подход к модификации 2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрилов, путём удлинения цепи сопряжения молекул, в результате которого был получен ряд новых хромофоров донорно-акцепторного типа. Синтез стильбенов **3** (рис. 1) осуществлялся путём конденсации производных пара-толуолсульфонамида **1** с 2-хлорпиридином **2**, описанным нами ранее [1].

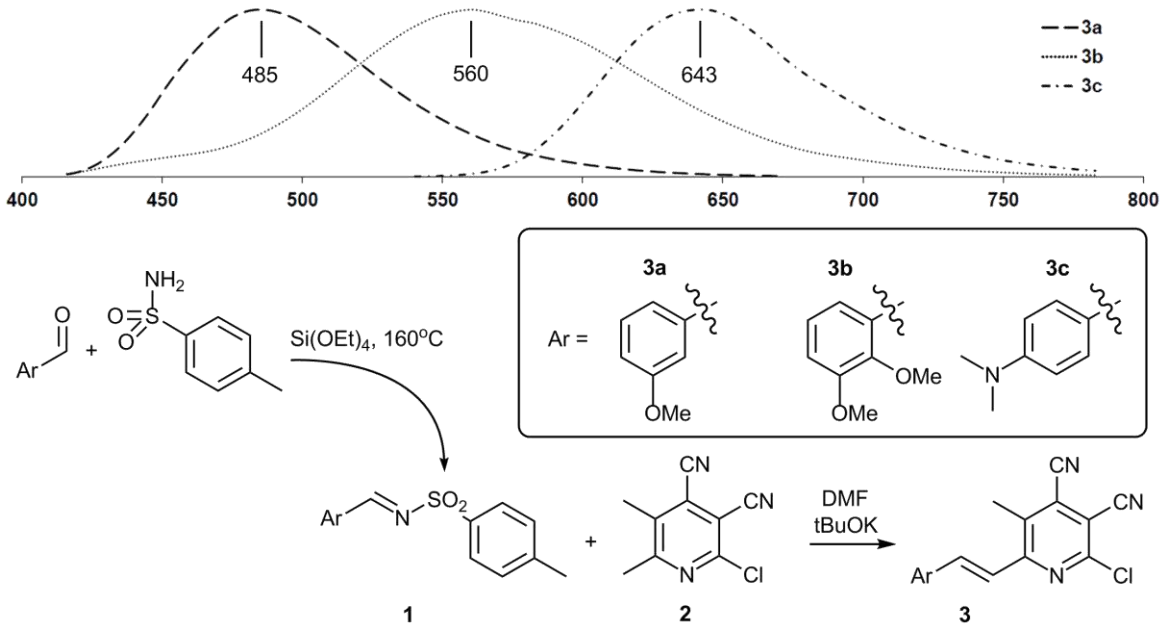


Рис. 1. Синтез и флуоресцентные свойства 6-стирилзамещённых 2-хлорпиридинов.

Варьирование ароматического альдегида, на стадии синтеза соединений **1**, позволяет получать 6-стирилзамещённые флуорофоры **3** с широким спектром испускания. Было обнаружено, что природа или число донорных заместителей в соединениях **3** приводит к значительным изменениям в сдвигах флуоресценции (рис. 1).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01237).

Список литературы

[1] Ershov O.V., Ievlev M.Y, Belikov M.Y, Lipin K.V., Naydenova A.I, Tafeenko V.A. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 82227-82232.

Модификация поверхностных свойств политетрафторэтилена облучением ускоренными частицами

Шаймухаметова И.Ф.[1], Богданова С.А.[1], Аллаяров С.Р.[2]
[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*
E-mail: i.farsovna@yandex.ru

Поверхность политетрафторэтилена (ПТФЭ) характеризуется чрезвычайно низкой поверхностной энергией и поэтому обладает низким коэффициентом трения и антиадгезионными свойствами. Для улучшения смачиваемости и адгезии проводится модификация поверхности. Одним из эффективных методов модификации поверхности фторопластов является воздействие ускоренных ионов, в частности протонов. Важной особенностью процесса протонной бомбардировки полимеров, в отличие от облучения ускоренными электронами или гамма - лучами, является то, что изменениям подвергается только поверхность и тонкий приповерхностный слой полимера.

Целью данной работы являлось изучение влияния воздействия МэВ протонов на поверхностные энергетические характеристики пленки ПТФЭ.

Полимерная мишень бомбардировалась 1- 4 МэВ протонами дозой 10^{15} и $2x10^{15}$ протон/см^2. Свободная поверхностная энергия (γ_s), ее кислотно - основная (γ_s^{ab}) и дисперсионная (γ_s^{d}) составляющие определялись по значениям краевых углов смачивания поверхности ПТФЭ тестовыми жидкостями. Краевой угол смачивания экспериментально определялся при 20^0С методом сидящей капли в ячейке с гидравлическим затвором при помощи катетометра КМ-8, снабженного микрометрической насадкой.

Коэффициент шероховатости определялся на основании профилограмм, полученных на профилографе - профилометре П-203. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получали на сканирующем электронном микроскопе марки «JEOL 7000 FE».

Определено влияние энергии и дозы облучения ускоренными протонами на величину поверхностной энергии, ее полярную и дисперсионную составляющие. Окислительная пострадиационная функционализация поверхности ПТФЭ приводит к образованию макромолекул с гидроксильными, карбонильными и карбоксильными связями. Установлено, что облучение протонами с энергией 2 и 4 МэВ приводит к заметному росту свободной поверхностной энергии и полярности поверхности за счет увеличения кислотно-основной составляющей поверхностной энергии. Выявлена корреляция между влиянием энергии протонов на дисперсионную составляющую поверхностной энергии ПТФЭ и степенью кристалличности.

Изменение свободной поверхностной энергии после коронной обработки пленки на основе полипропилена

Шайхутдинова Г.И., Григорьев А.Ю. , Ефремова А.А., Гарипов Р.М.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: gulnazsheyh@gmail.com

Среди косвенных методов, которые применяются в настоящее время для определения свободной поверхностной энергии (СПЭ), наиболее широкое распространение получили методы расчетного определения составляющих СПЭ, основанные на измерении краевых углов смачивания тестовыми жидкостями, такие как метод Фоукса, Зисмана, Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каелбле (ОВРК), Ван Осса–Чодери–Гуда [1]. Поскольку в процессе коронной обработки происходит рост значений СПЭ, было оценено, какая составляющая СПЭ обеспечивает этот прирост. С этой целью при помощи метода Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каелбле определено изменение полярной и дисперсионной составляющих общей СПЭ от дозы коронной обработки при различном расстоянии между электродами.

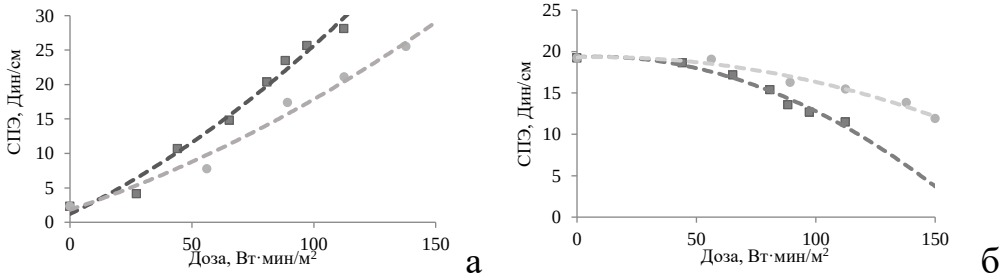


Рис. 1. Изменение полярной (а) и дисперсионной (б) составляющих СПЭ БОПП пленки от дозы обработки при различном расстоянии между электродами 2 мм (■) и 4 мм (•).

СПЭ является результатом сил притяжения и отталкивания между молекулами. Как видно из рисунка для необработанной пленки значение дисперсионной составляющей СПЭ преобладает над полярной составляющей СПЭ и вносит основной вклад в общее значение СПЭ, что обусловливает гидрофобность поверхности пленки.

С увеличением дозы обработки наблюдается рост полярной составляющей и падение дисперсионной. При достижении СПЭ 38 Дин/см вклад полярной составляющей в СПЭ является определяющим, что говорит о лиофилизации поверхности пленки в результате коронной обработки.

С увеличением расстояния между электродами скорость изменения этих параметров падает, т.е. при расстоянии 4 мм наблюдается более медленный прирост полярной и спад дисперсионной составляющих. При этом максимальный прирост значений полярной составляющей находиться в пределах 89-92%, а спад дисперсионной составляет 36-38%.

Список литературы

[1] Good R. J., van Oss C. J. // Modern approaches to wettability. 1992. P. 1–27.

Синтез новых сульфаниламидных соединений по реакции Дильса-Альдера

Племенков В.В., Шурпик Д.Н., Шаталина Е.Е.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия
E-mail: e.e.shatalina@chemomsu.ru

В настоящее время исследования в области синтеза новых соединений сульфаниламидной структуры получили «второе дыхание», что обусловлено возрастанием синтетических возможностей органической химии и изучением их медико-биологических свойств широкого спектра действия. Новые реагенты и новые реакции позволяют существенно увеличить структурный банк соединений с сульфаниламидным фрагментом в сочетании с другими фармакофорными группами. Результатом этих синтетических возможностей является и расширение спектра биологической активности – наряду с антибактериальной активностью многие из них обнаруживают действие физиологического плана.

Синтез сульфаниламидных соединений, как правило, осуществляется достаточно многоступенчатыми синтезами. Однако ранее было показано, что реакция Дильса-Альдера может быть использована для синтеза сульфаниламидов достаточно коротким синтетическим путем [1, 2].

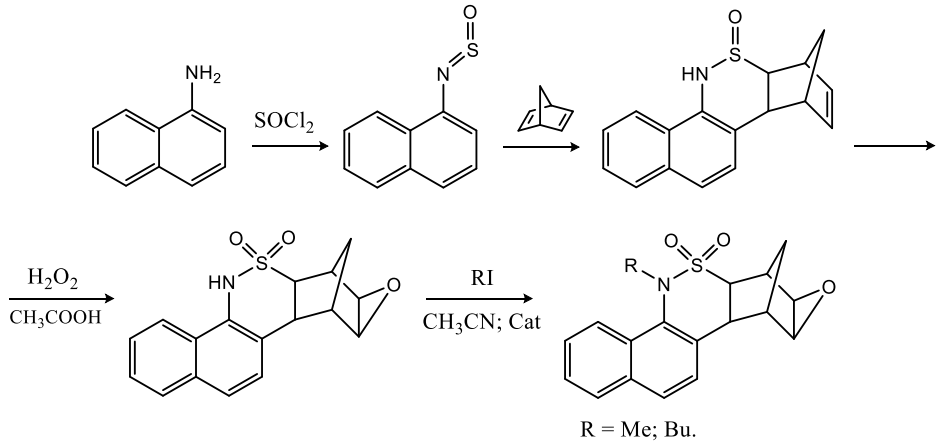


Рис. 1. Схема синтеза сульфаниламидов по реакции Дильса-Альдера.

Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК-спектроскопии. Также проведена оценка микробиологической активности синтезированных веществ.

Список литературы

[1] Катаев Е.Г., Племенков В.В. Тиониланилины в диеновом синтезе // Журнал органической химии. 1962. Т. 32. № 11. С. 3817-3823.
[2] Collins G.R. The Cycloaddition Reaction of N-Sulfinylaniline with Norbornene // J. Org. Chem. 1964. V. 29. № 7. C. 1688-1691.

Нуклеофильная активность первичных алкиламинов в реакции размыкания экзоцикла феофорбида *a* и метилового эфира феофорбида *a*

Шилина Ю.С., Ларкина Е.А.
МИРЕА – Российский технологический университет МИТХТ, Москва, Россия
E-mail: shlinajuliya@gmail.com

В настоящее время ряд порфириновых производных широко используется в различных областях, например в катализе, материаловедении и оптоэлектронике, но наилучшее применение данные соединения нашли в медицине в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака [1]. Размыкание циклопентанонового кольца феофорбида *a* является наиболее простым способом введения функциональных групп на периферию хлоринового макроцикла, причем наибольшей реакционной способностью обладают нуклеофилы, содержащие аминогруппу [2].

Целью данной работы было осуществление реакции раскрытия экзоцикла феофорбида *a* и его метилового эфира под действием ряда первичных алкиламинов с длиной алкильной цепи от 4 до 12 атомов углерода (рис. 1) для оценки их нуклеофильной активности.

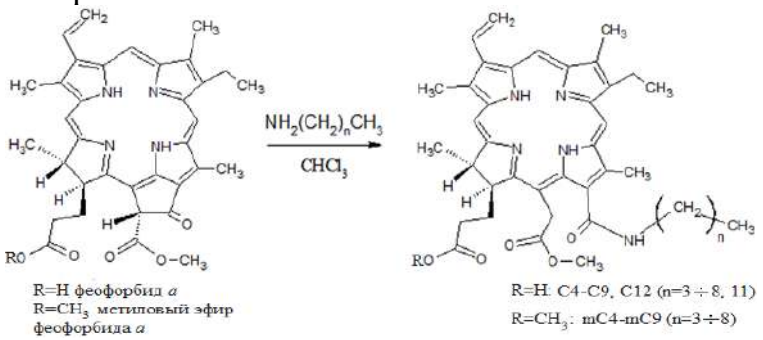


Рис. 1. Реакция раскрытия экзоцикла под действием алкиламинов.

Реакцию раскрытия экзоцикла проводили с 20000-кратным мольным избытком амина при комнатной температуре (20ºС) и при нагревании (30ºС). Было показано, что наибольшей активностью среди исследуемого ряда соединений обладает ониламин (константа скорости k=0,031 $ч^{-1}$ при T=20ºС для реакции с феофорбидом *a*). Эксперименты с 40000-кратным мольным избытком алкиламина показали, что увеличение его количества оказывает благоприятное влияние и приводит к возрастанию константы скорости реакции.

Список литературы

[1] De Oliveira K.T., Momo P.B., de Assis F.F. et al. Chlorins: natural sources, synthetic developments and main applications // Current Organic Synthesis. 2014. V. 11. P. 42-58.
[2] Мальшакова М.В. Синтез и химическая модификация амино- и гидрокси-хлоринов, Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Иваново. 2006.

Особенности реакций сочетания полистирола и полиметилметакрилата

в присутствии нитронов различного строения

Шоипова Ф.Х., Алыева А.Б., Колякина Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: fatimahs@mail.ru

Развиваемые в последние десятилетия технологии контролируемой радикальной полимеризации (КРП) позволили синтезировать полимеры с уникальными химическими и физическими свойствами различной архитектуры и топологии. Наиболее перспективными направлениями в этом случае являются реакции сочетания полимерных радикалов посредством механизма переноса атома в присутствии металлсодержащих катализаторов, так называемая Atom Transfer Radical Coupling (ATRC), и с использованием спиновых ловушек - radical trap-assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC).

Синтез низкомолекулярных полимеров осуществляли по механизму с переносом атома в присутствии катализатора CuBr, либо $CuBr_2$ и инициатора (1-бромэтил)бензол, либо этил-2-бромизобутират для полистирола и полиметилметакрилата соответственно. Полученные полимеры характеризовались низкими значениями молекулярных масс (ММ) – 2000-3000 Da и M_w/M_n=1.22-1.47.

На основе полученных низкомолекулярных полимеров нами проведены реакции сочетания в условиях ATRC и RTA-ATRC в присутствии *С*-фенил-*N*-*трет*.-бутилнитрона (ФБН), 2-(бензилиденамино)-2-метил-1-фенилпропанол-1-N-оксида (БМФО), дегидроимидазол-3-оксид-1-оксила (ДИО). В рамках нашего исследования показано, что реакции сочетания в присутствии различных спиновых ловушек эффективным образом протекают для полистирола, содержащего бром на конце цепи. В отличие от полистирола, бромсодержащий полиметилметакрилат проявляет меньшую эффективность в процессах RTA-ATRC.

Показано, что степень сочетания полистирольных цепей в условиях RTA-ATRC практически всегда выше, чем для ATRC процессов. Установлено, что реакции сочетания для полистирола в присутствии мононитронов (ФБН, БМФО) позволяют получать симметричные высокомолекулярные алкоксиамины с удвоенными значениями ММ и низкими полидисперсностями (M_w/M_n=1.18-1.20). Последующим разрушением структуры высокомолекулярных продуктов и анализом их молекулярно-массовых характеристик, выявлено, что нитроксильный фрагмент содержится в центре полимерной цепи. Таким образом, разработанная технология RTA-ATRC позволяет получать полимеры с различными молекулярными массами и является перспективной для реализации макромолекулярного дизайна.

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

СЕКЦИЯ 2

Неорганическая химия, химия высокочистых веществ

Каталитические свойства 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, Россия
E-mail: svetlana.m.abrosimova@gmail.com

Сложные фосфаты структурного типа $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) представляют интерес для практического применения в качестве термостойких материалов, способных выдерживать тепловые удары, катализаторов, обладают высокой химической и радиационной устойчивостью. Фосфаты структурного типа NZP обладают каталитической активностью в реакциях дегидратации низших алифатических спиртов, в реакциях окисления алканов, алкенов и спиртов. Из-за широкого изоморфизма во всех кристаллографических позиций NZP-фосфатов, свойства конечного продукта могут варьироваться, что позволяет синтезировать катализатор для конкретного химического процесса.

В настоящей работе исследованы каталитические свойства NZP-фосфатов состава $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ с x = 0; 0,2; 0,3; 0,4 в реакциях конверсии этанола в инертной атмосфере в диапазоне температур 200-400°C. При этом превращения этанола протекали по следующим основным направлениям:

$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O \quad (1);$$

$$2C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5 + H_2O \quad (2);$$

$$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2 \quad (3).$$

Установлено, что на образце $Mn_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ (x = 0) преобладает реакция дегидрирования с образованием альдегида, конверсия спирта в который проходит через максимум при T = 300°C, что связано с началом реакций дегидратации при высоких температурах. Для этого фосфата получен максимальный выход ацетальдегида с наибольшей селективностью: W = 43%, S = 98.5%. На образце $Mn_{0.7}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ с максимальным количеством алюминия (x = 0.4) основной реакцией превращения этанола является межмолекулярная дегидратация с образованием диэтилового эфира. Оптимальные условия получения диэтилового эфира в данных условиях наблюдались при T = 380°C: W = 24%, S = 64%. Таким образом, фосфаты $Mn_{0.5(1+x)}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ могут рассматриваться как катализаторы процессов получения важных продуктов органического синтеза – ацетальдегида и диэтилового эфира.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00248 мол_а).

Синтез и высокотемпературная рентгенография фосфатов Na, Zr, Co и Ca, Zr, Co со структурой NZP

Александров А.А., Савиных Д.О.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: alex777234@list.ru

Кристаллохимические принципы использованы в настоящей работе для моделирования составов соединений и твердых растворов со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$ с регулируемыми характеристиками теплового расширения. Знания о материалах на их основе позволяют решать многие инженерные задачи, связанные с комбинированием материалов в разных конструкциях, в том числе с необходимой устойчивостью к тепловым стрессам. Структура $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) является благоприятной для этих целей благодаря возможному включению в состав изоструктурных фаз большого числа разных и с различным сочетанием катионов в состояниях окисления от +1 до +5, с различными размерами и величинами электроотрицательности. Известные материалы с NZP структурой обладают высокими температурами плавления, высокой твердостью, термомеханической, радиационной и химической устойчивостью, ионной проводимостью, оптическими и магнитными свойствами, каталитической активностью. И хотя из числа возможных формульных составов, рассчитанных в [1], многие исследованы, среди них те, для которых определены характеристики теплового расширения, представлены незначительным числом. В настоящей работе новые фосфаты $Na_{1+2x}Zr_{2-x}Co_x(PO_4)_3$ и $Ca_{0.5+x}Zr_{2-x}Co_x(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) с различными концентрационными сочетаниями циркония и кобальта в каркасе структуры и изменяющейся, соответственно, заселенностью межкаркасных позиций получены, охарактеризованы и исследовано их поведение при нагревании методом высокотемпературной рентгенографии для интервала T = 25-700°C. Синтез порошковых образцов осуществили твердофазным методом ($T_{конечная}$ = 700°C). Формирование фаз заданного состава и строения устанавливали методами РФА и SEM. Определены параметры решетки полученных материалов в зависимости от состава и температуры. Обнаружено, что при увеличении температуры (метод высокотемпературной рентгенографии) параметры *a* и *b* уменьшались, параметр *c* увеличивался, что характерно для соединений NZP структуры. При увеличении содержания кобальта в составе фаз происходило снижение абсолютных значений линейных коэффициентов теплового расширения: α_a от $-4.65 \cdot 10^{-6}$ до $-3.06 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1}, α_c от $21.85 \cdot 10^{-6}$ до $19.49 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1} для Na-содержащего ряда, α_a от $-1.82 \cdot 10^{-6}$ до $-1.14 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1}, α_c от $9.20 \cdot 10^{-6}$ до $9.10 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1} для Ca-содержащего ряда и анизотропии: $\Delta\alpha$ от $26.50 \cdot 10^{-6}$ до $21.55 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1} для Na-содержащего ряда, от $11.02 \cdot 10^{-6}$ до $10.24 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1} для Ca-содержащего ряда. Из анализа полученных данных следует, что исследованные фосфаты относятся к классу среднерасширяющихся. Необходимо отметить также, что изучаемые объекты имеют синюю окраску. Это свойство является полезным для термостойких неорганических красителей, наносимых на материал, а также для придания функциональной окраски самому материалу. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда: грант РНФ, Проект 16-13-10464.

Список литературы

[1] Орлова А. И. // Радиохимия. 2002. Т. 44. С. 386-403.

Низкотемпературные исследования фазы Раддлесдена-Поппера $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$

Алексеева Ю.В., Крашенинникова О.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шуматов А.О.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: alekseeva.julia-chem@yandex.ru

Семейство фаз Раддлесдена-Поппера (ФРП) относится к слоистым перовскитоподобным соединениям. Среди ФРП можно выделить гомологический ряд фаз $Sr_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$, в структуре которых железо имеет степень окисления +4. Однако, для соединения $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ (n=2) характерно явление диспропорционирования заряда $2Fe^{4+} = Fe^{5+} + Fe^{3+}$[1,2]. Благодаря высокой кислородной емкости и смешанной электронно-ионной проводимости данная фаза является типичным материалом для катодов ТОТЭ и селективных кислород-проницаемых мембран [3].

Согласно литературным данным [1,2], $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ претерпевает фазовый переход «металл-диэлектрик», при котором подавляется диспропорционирование заряда и меняется характер электропроводности фазы. По результатам магнитных исследований также обнаружен фазовый переход, связанный с антиферромагнитным упорядочением.

Несмотря на многочисленные исследования соединения $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$, сведения о его стандартных термодинамических характеристиках в литературе отсутствуют. В связи с этим, совместно с Лабораторией термохимии НИИ Химии для $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ впервые изучена температурная зависимость изобарной теплоемкости методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 6 -305 К и методом дифференциальной сканирующей калориметрии от 300 до 420 К. Рассчитаны стандартные термодинамические функции в интервале 0 – 420 К, а также энтальпия обнаруженного при 358К перехода «метал-диэлектрик» и стандартная энтропия образования для изучаемого вещества.

Для изучения структурных изменений при фазовых переходах. методом терморентгенографии изучены температурные зависимости параметров элементарной ячейки $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ в интервале 80-475 К. Обнаружены две аномалии, соответствующие антиферромагнитному упорядочению и переходу «металл-диэлектрик». Также были изучены основные закономерности теплового расширения данной фазы.

Список литературы

[1] Kuzushita K., Morimoto S., Nasu S., Nakamura S. Charge Disproportionation and Antiferromagnetic Order of $Sr_3Fe_2O_7$ // J. Phys. Soc. Jpn. 2000. V.69. P. 2767-2770.
[2] Peets D. C., Kim J.-H., Dosanjh P., Reehuis M., Maljuk A., Aliouane N., Ulrich C., Keimer B. Magnetic phase diagram of $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$, // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. Art.214410.
[3] Beppu K., Hosokawa S., Teramura K., Tanaka T. Oxygen Storage Capacity of $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ Having High Structural Stability // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 13540-13545.

Сложные оксиды в системе Pr-Ba-Fe-Co-O: кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия

Базуева М.В., Макарова А.Э., Волкова Н.Е.
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: bazueva01997@gmail.ru

Твердые растворы со структурой перовскита являются объектом многочисленных исследований в связи с устойчивостью данных соединений в широком интервале температур, высокой электропроводностью, химической и термической стабильностью. Данная работа посвящена получению сложных оксидов, образующихся в системе Pr–Ba–Fe–Co–O, определению их областей гомогенности, кристаллической структуры и исследованию кислородной нестехиометрии в широком диапазоне температур на воздухе.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав образцов определяли методом порошковой дифракции. Расчёт параметров элементарных ячеек проводили с помощью программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии (δ) определяли методами йодометрического титрования и полного восстановления образцов в токе водорода. Для изучения зависимости содержания кислорода в сложных оксидах от температуры использовали метод термогравиметрического анализа (ТГА).

По данным РФА установлено, что сложные оксиды $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ являются однофазными в интервалах, указанных в таблице 1, и кристаллизуются в кубической элементарной ячейке пр. гр. *Pm3m.*

Таблица 1. Области гомогенности оксидов $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$.

x	*y*	*x*	*y*
0.1	0 – 0.8	0.4	0 – 0.3
0.2	0 – 0.7	0.5	0 – 0.25
0.3	0 – 0.6	0.6 – 0.7	0.1 – 0.2

Установлено, что увеличение концентрации Pr приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки, что объясняется размерным эффектом. Содержание Co влияет на величину параметра *a* несущественным образом. На основании йодометрического титрования и ТГА был рассчитан абсолютный индекс кислородной нестехиометрии и средняя степень окисления 3d-металлов в $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ на воздухе при 25°C. Установлено, что увеличение концентрации ионов Pr в образцах приводит к увеличению содержания кислорода. Из данных ТГА установлено, что обмен кислородом между образцом и газовой фазой начинается при температуре выше 400°C, а содержание кислорода уменьшается с ростом температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-73-00159.

Гелиевая проницаемость керамик

Балкарова Ж.Б., Потанина Е.А., Болдин М.С., Ланцев Е.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: balkarowa.zhanna@yandex.ru

Изучаются керамические материалы с регулируемой плотностью, предполагаемые для включения изотопов РЗЭ, Am, Cm в свой состав, достаточными для крепкого связывания радионуклидов и возможностью отведения гелия, образующегося в ходе радиоактивного альфа-распада.

В настоящей работе изучили минералоподобные соединения со структурами коснарита (NZP) и лангбейнита. Изученные соединения содержат в своем составе лантаниды, которые являются химическими аналогами актинидов. Порошковые образцы получали золь-гель методом, керамики на их основе - методом SPS (установка Dr.Sinter Model-625, SPS Syntex Inc. Ltd. (Япония)). Порошки и керамики характеризовали методами рентгеновского анализа на порошковом дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 и сканирующей электронной микроскопии (с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490). Исследование гелиевой проницаемости проводили на базе РФЯЦ ВНИИ ЭФ, на течеискателе ASM310 (PFEIFFER VACUUM) методом обдува гелием марки Б ТУ 0271-135-31323949-2005.

По данным РФА полученные образцы кристаллизовались в структурах NZP и лангбейнита и сохранили свой фазовый состав после спекания. Керамические образцы получили с различными значениями пористости: 69,9; 83-84; 96,3%, что необходимо для установления оптимальных условий для эффективного удаления гелия из керамических компаундов.

По полученным данным по протеканию гелия установили зависимость гелиевой проницаемости от пористости керамики и сопоставили результаты для обеих кристаллических структур исходных порошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10464).

Стандартные термодинамические функции стёкол TeO_2-WO_3-Bi_2O_3

Балуева К.В., Плехович А.Д., Дорофеев В.В., Кутьин А.М.
Институт химии высокочистых веществ РАН им. Г.Г. Девятых, Нижний Новгород, Россия
E-mail: balueva@ihps.nnov.ru

Стёкла на основе диоксида теллура (TeO_2) обладают широкой областью прозрачности (0.4 – 6 мкм), высоким показателем преломления (~ 2.0), низкой энергией фононов (700 см$^{-1}$), высокой химической стойкостью, стабильностью и растворимостью редкоземельных элементов. Добавление оксидов тяжёлых металлов (Bi_2O_3, PbO и др.) к этим стёклам способствует увеличению показателя преломления (как линейного, так и нелинейного), а также области пропускания в ИК-диапазоне спектра. Особый интерес представляет добавка оксида висмута ввиду его высокой оптической активности.

Целью работы являются калориметрическое исследование высокочистых теллуритно-вольфраматных стёкол для определения термодинамических функций, а также расчёт их стандартных энтальпий образования по модели валентных состояний (МВС).

Теплоёмкость высокочистых образцов стёкол $(100\text{-}x\text{-}y)TeO_2\text{-}xWO_3\text{-}yBi_2O_3$, где x = 22 мольн. %, а y = 2, 5 и 8 мольн.% в стеклообразном, переохлаждённом жидком и жидком состояниях и характеристики стеклования изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch DSC 404 F1 *Pegasus*). Обработка полученных калориметрических данных для указанных стёкол и их расплавов выполнена по статтермодинамической модели. В результате обработки методом нелинейной регрессии были найдены параметры модели, которые позволили осуществить экстраполяцию теплоёмкости в низкотемпературную область и рассчитать теплоёмкость $C_p°(T)$, изменение энтальпии $H°(T) - H_l°(0)$, энтропии $S°(T) - S_l°(0)$ и энергии Гиббса $G°(T) - H_l°(0)$. Установленные зависимости модельных параметров от состава указанного ряда стёкол позволяют прогнозировать такие же термодинамические свойства для промежуточных составов этого ряда.

Электронные характеристики атомов в МВС, найденные по известным энтальпиям образования соединений с их участием, позволили рассчитать искомые энтальпии образования стёкол в области требуемых соотношений атомов Te, W, Bi и O.

Определённые по статтермодинамической модели теплоёмкость, изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса совместно с вычисленной по МВС энтальпией образования составляют полный набор стандартных термодинамических функций, который необходим для прогнозирования условий синтеза стёкол по методу Гиббса.

Определение углерода в халькогенах

Благин Р.Д., Суханов М.В.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: blagin.roman@gmail.com

Сера, селен и теллур с содержанием углерода менее 10^{-5} мас.% необходимы для получения материалов ИК-оптики и полупроводниковой техники. Содержание этой примеси в образцах коммерческих халькогенов достигает значений 10^{-1}–10^{-3} мас.%. Существующие методы определения углерода в халькогенах трудоемки, часто применимы при его концентрации более 10^{-3} мас.%, либо позволяют определить лишь отдельные его химические формы. Цель работы заключалась в разработке методики определения общего углерода в навесках 1–5 г серы, селена и теллура с пределом обнаружения 10^{-5} мас.%.

Предлагаемая в работе методика основана на окислении углеродсодержащих примесей в навеске халькогена смесью оксидов меди(II) и церия(IV), либо оксидами XO_2 (X – S, Se, Te), которые образуются при частичном окислении навески оксидами указанных металлов, и последующем ИК-спектроскопическом определении выделившегося углекислого газа в кварцевой микрокювете. В работе определена последовательность необходимых операций и оптимальные условия их проведения: обоснован состав и количество смеси-окислителя, найдены температурно-временные условия окисления углеродсодержащих примесей в конкретном халькогене, определены условия получения ИК-спектров. С использованием механических смесей фуллерена и кварцевого стекла построена градуировочная зависимость содержания углерода в навеске от интегральной интенсивности полос поглощения углекислого газа в области 2100–2250 и 3500–3800 см$^{-1}$. Интервал определяемых концентраций углерода в халькогенах составил $(0.5–500)\cdot10^{-4}$ мас.%, предел обнаружения – $0.1\cdot10^{-4}$ мас.% при навеске в один грамм, относительное стандартное отклонение – 0.1.

С помощью разработанной методики проведено определение углерода в образцах коммерческой серы, селена и теллура различной чистоты и различного происхождения (табл. 1). Полученные результаты сопоставлены с литературными данными.

Таблица 1. Результаты определения углерода в образцах коммерческих халькогенов.

Халькоген/ марка	Страна	Содержание C, 10^4 мас.%	Халькоген/ марка	Страна	Содержание C, 10^4 мас.%
S/ОСЧ 15-3	Россия	215±20	Se/ОСЧ 22-4	Россия	3.0±0.3
S/ОСЧ 15-3	СССР	5.3±0.5	Se/6N	Китай	1.8±0.2
S/6N	США	4.8±0.5	Te/5N	Россия	2.4±0.2
S/ОСЧ 16-5	Россия	1.4±0.1	Te/T1	Россия	164±16

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10083).

Исследование процесса осаждения пероксида урана из нитратно-сернокислых десорбатов

Бритвина А.С., Титова С.М., Скрипченко С.Ю., Смирнов А.Л.
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: britvinanastya@gmail.com

В настоящее время на уран-перерабатывающих предприятиях применяются карбонатная и аммиачная схемы нейтрализации товарных десорбатов, которые позволяют получать концентраты урана высокого качества, удовлетворяющие требованиям международного стандарта ASTM. Одним из возможных методов получения высокочистого концентрата урана является осаждение его пероксида при использовании в качестве реагента-осадителя пероксида водорода, совмещая стадии осаждения и аффинажа. Эта реакция, помимо очистки урана от ряда примесей, позволяет получить высокие значения степени извлечения урана из десорбатов при определенных условиях, среди которых наибольшее значение имеют температура, pH раствора и избыток реагента-осадителя. Анализ литературных данных показал, что для осаждения урана из кислых растворов пероксид водорода необходимо добавлять с избытком относительно стехиометрии. Поэтому в данной работе было исследовано влияние избытка пероксида водорода и pH процесса на степень осаждения пероксида урана из нитратно-сернокислых десорбатов (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость степени осаждения урана (%) от pH осаждения и избытка пероксида водорода.

pH / Избыток H_2O_2, %	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
0	81.90	83.46	85.62	89.48	89.33	87.84
50	91.05	90.62	91.05	93.73	99.59	96.42
100	97.80	98.65	92.43	99.03	98.87	96.67
150	98.56	99.44	98.79	99.68	99.01	97.29
250	98.93	99.53	99.65	99.79	98.29	97.39
350	99.36	99.25	99.66	99.91	98.55	98.18
500	99.74	99.24	99.41	99.74	98.69	98.70
1000	99.86	99.96	99.99	99.99	99.53	99.69
1400	99.90	99.99	99.99	99.99	99.68	99.71
1700	99.94	99.99	99.99	99.99	99.82	99.86
2000	99.96	99.99	99.99	99.98	99.89	99.70

Наибольшее значение степени осаждения урана (99.99 %) достигнута при избытке пероксида водорода 1000% относительно стехиометрии и pH 2.5 – 3.0. При этом концентрация урана в маточнике осаждения составила 5 - 10 мг/дм^3. Дальнейшее увеличение pH приводит к снижению степени осаждения урана.

Кристаллические структуры сложных цинкосодержащих фосфатов

Бутрина О.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: butrina.olga@gmail.com

Индивидуальный набор свойств соединений разных структурных типов обусловлен особенностями их строения. Поэтому синтез новых соединений с плавно изменяющимися катионными составами и установление кристаллохимических закономерностей в рядах каркасных фосфатов представляет интерес для неорганической химии и кристаллохимии и позволяет перейти к разработке научно-обоснованных способов химического дизайна материалов с требуемым уровнем физико-химических характеристик.

Целью данной работы является изучение закономерностей структурообразования цинксодержащих фосфатов каркасного строения. Интерес к исследованию таких веществ связан с тем, что катионы цинка в соединениях часто проявляют склонность к тетраэдрической координации, хотя значение их ионного радиуса позволяет им принимать и октаэдрическое окружение. Ранее авторами изучено фазообразование в рядах $Na_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, $Zn_{0.5(1+x)}Fe_xM_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Zr, Hf). Установлено, что полученные фосфаты кристаллизуются в структурных типах $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) и $Sc_2(WO_4)_3$ (SW). В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны представители изученных систем $Zn_{0.7}Fe_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ (SW), $Zn_{0.85}Fe_{0.7}Hf_{1.3}(PO_4)_3$ (NZP), $Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ (NZP). Кристаллические структуры фосфатов уточнены методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, рис. 1).

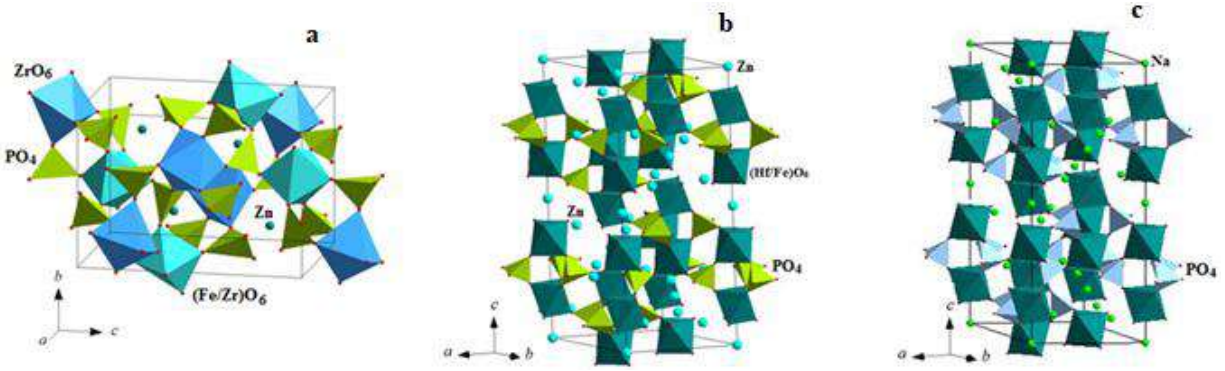


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур фосфатов:
a) $Zn_{0.7}Fe_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$; b) $Zn_{0.85}Fe_{0.7}Hf_{1.3}(PO_4)_3$; c) $Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$.

Основу структур всех приведенных фосфатов составляет каркас, в котором можно выделить фрагменты из двух октаэдров и трех фосфатных тетраэдров. Катионы Fe^{3+} и Zr^{4+} (Hf^{4+}) статистически распределяются в октаэдрически координированных позициях каркаса их структур. Катионы Zn^{2+} занимают тетраэдрически координированные позиции полостей SW-структуры

($Zn_{0.7}Fe_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$), октаэдрически и восьмикоординированные NZP-полости ($Zn_{0.85}Fe_{0.7}Hf_{1.3}(PO_4)_3$) и позиции NZP-каркаса ($Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$). Различие в строении Zr- и Hf-содержащих фосфатов вероятно объясняется влиянием массы каркасобразующего иона. Полученные результаты иллюстрируют широкие концентрационные пределы образования твердых растворов у фосфатов NZP-строения, содержащих ионы цинка в позициях полостей структуры.

Поскольку важным свойством NZP-материалов, определяющим их эксплуатационные характеристики, является тепловое расширение, проведено исследование фосфата $Na_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ методом высокотемпературной рентгенографии. Увеличение длин связей с ростом температуры приводит к расширению ячейки вдоль оси *c*. При этом соответствующие деформации и повороты полиэдров каркаса обуславливают уменьшение параметра *a*, как это часто наблюдается для NZP-соединений. В целом, изученное соединение характеризуется сравнительно небольшим значением теплового расширения ($\alpha_{av} = -2.9\cdot10^{-6}\ °C^{-1}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00248 мол_а).

Синтез и структура сложных оксидов образующихся на основе кобальтита иттрия $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$

Визнер А.С., Брюзгина А.В., Урусова А.С.
Уральский Федеральный Университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: nastyavizner1998@gmail.com

Объектами настоящего исследования являются допированные по А-подрешетке кобальтиты иттрия $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$. Для определения возможности замещения иттрия на кальций и образования твердого раствора состава $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$, были приготовлены образцы в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.2$ с шагом 0.05 в интервале температур 400–900°C на воздухе.

Синтез образцов для исследования был проведен по глицерин-нитратной технологии. Для синтеза использовали оксид иттрия Y_2O_3 (ИтО-В), карбонат кальция $CaCO_3$ (ос.ч.) и металлический кобальт. При синтезе использовали азотную кислоту HNO_3 (квалификация ч.д.а.) и лимонную кислоту (квалификация ч.д.а.). Металлический кобальт получали восстановлением из его оксида при 500 – 600°C в токе водорода.

При синтезе через прекурсоры навески исходных компонентов растворяли в 4.5 М азотной кислоте при нагревании. Далее к раствору добавляли эквимолярное количество лимонной кислоты и раствор выпаривали. Сухой остаток ступенчато нагревали в интервале температур 400–900°C.

Заключительный отжиг проводили в течение 120 часов при 900ºC на воздухе с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта.

Для определения фазового состава образцы анализировали методом рентгеновской порошковой дифракции, с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в $Cu_{K\alpha}$-излучении.

Структурные параметры были уточнены профильным методом Rietveld с использованием пакета Fullprof.

Из данных РФА было установлено, что при 650°C формируется только фаза кобальтита иттрия $YCoO_3$, а в составах с содержанием кальция Ca 20 и 10 мольных процентов при данной температуре наблюдается примеси оксидов иттрия и кальция превышающие 30 %.

На данный момент установлено, что при 900ºC во всех исследуемых оксидах состава $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ с $0 \leq x \leq 0.2$ фаза кобальтита иттрия образуется как основная. Содержание примесных фаз в образце состава $Y_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ не превышает 10 %.

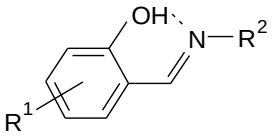
Дифрактограммы однофазных образцов полученных при 900ºC $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ с $0 \leq x < 0.15$ были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки, пространственной группы *Pbnm*.

При введении кальция в подрешетку иттрия в $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема ячеек твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$, что объясняется размерным эффектом.

Молекулярные и внутрикомплексные соединения диоксомолибдена (VI) с салицилиденалкилиминами

Ганущак Ю.В., Абраменко В.Л.
Луганский государственный медицинский университет, Луганск, Украина
E-mail: iyuliyag97@gmail.com

Для оксо- и диоксокатионов VIB группы наиболее изученными являются комплексы с салицилиден-N-арил- и гетарилиминами [1]. Комплексам с салицилиден-N-алкилиминами уделено значительно меньше внимания. При этом подавляющая часть публикаций посвящена синтезу и изучению строения внутрикомплексных соединений (**ВКС**) [1]. Нами осуществлен синтез, исследованы строение и свойства комплексов диоксомолибдена (VI) с иминами, производными замещенных салициловых альдегидов и алкиламинов (**HL^n**). Структура четырех ВКС, $MoO_2(L^{1,3,4})_2$ и $MoO_2(L^9)_2$ установлены методом рентгеноструктурного анализа.



HL^n : **а) R^2 = Me:** **R^1** = R^1 = H (*n* = 1); 3-OMe (*n* = 2); 5-Cl (*n* = 3); 5-Br (*n* = 4); 3-NO_2 (*n* = 5); 5-NO_2 (*n* = 6); 3-OMe-5-Br (*n* = 7); 3,5-Br_2 (*n* = 8); 5,6-*цикло*-C_4H_4 (*n* = 9);
б) R^2 = C_3H_5: **R^1** = H (n = 9); 3-OMe (n = 10); 5-Br (n = 11); 3-OMe-5-Br (n = 12).

Методом непосредственного взаимодействия MoO_2Cl_2 с *о*-оксиазометинами в среде малополярных растворителей получены аддукты, или комплексы молекулярного типа (**МК**) $MoO_2Cl_2 \cdot 2HL^n$, строение которых обсуждено на основании результатов элементного анализа и ИК-спектроскопии. Лиганды в МК, по данным ИК-спектров, координированы через карбонильный атом кислорода хиноидной таутомерной формы салицилидениминов. Комплексы обоих типов содержат *цис*-MoO_2-группу. В *транс*-позициях к оксо-атомам в структурах ВКС находятся N-атом лигандов L^{2-} , в *цис*-позициях - O-атомы депротонированных OH-групп оксиазометинового фрагмента (рисунок 1, 2).

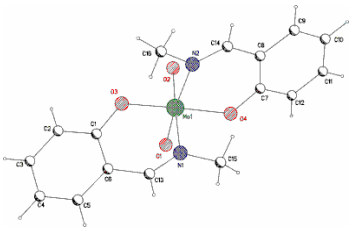


Рис.1

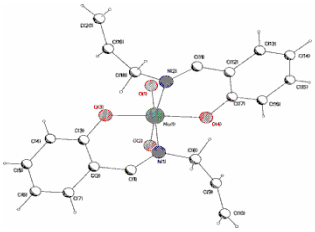


Рис.2

Список литературы

[1] Abramenko V.L., Sergienko V.S. // Russ. J. Inorg. Chem., 2009. V.54. №13. P.2031-2053.

Перспективные катализаторы получения диметилового эфира из метанола на основе соединений со структурой вольфрамата скандия

Глухова И.О.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: IO-Glukhova@yandex.ru.ru

Получение диметилового эфира (ДМЭ) из метанола является практически значимым промышленным процессом, т.к. ДМЭ используется в качестве сырья для синтеза олефинов, этанола, уксусной кислоты и ароматических соединений. Кроме этого, ДМЭ известен как экологически чистое топливо для двигателей внутреннего сгорания с высоким значением цетанового числа (55-60 для ДМЭ в сравнении с 50-55 для традиционного дизельного топлива).

Процесс дегидратации метанола описывается реакцией:

$2CH_3OH(г) \longleftrightarrow CH_3OCH_3(г) + H_2O(г)$ $\Delta_rH = -23$ кДж/моль

Синтезированы фосфаты структурного типа вольфрамата скандия $Sc_2(WO_4)_3$ (пр. гр. $P2_1/n$) с общей формулой $M_{0.5(1+x)}Fe_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M – Ni, Cu, Mn; $0 \le x \le 0.5$) в виде окрашенных порошков. Соединения охарактеризованы методами рентгенографии (Shimadzu XRD-6000, Cukα-излучение, λ=1.54178), ИК-спектроскопии (Shimadzu FTIR-8600S), микрозондового анализа (CamScan MV-2300 с катодом Шоттки), электронной микроскопии (JEOL JSM 7600F), измерения пористых характеристик (Micromeritics ASAP 2020N).

Каталитические испытания проводили в стальном трубчатом реакторе в инертной атмосфере для интервала температур 200-450°C. Продукты реакции анализировались на хроматографах LHM 8MD (колонки с активированным углем и порапаком-Т) и Chrom-4 (колонка с Цеосорб-А).

Сравнительный анализ некоторых катализаторов с промышленным аналогом ZSM-5 на основе цеолитов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительный анализ синтезированных катализаторов и ZSM-5.

Состав	Конверсия метанола *X*, %	Селективность *S*, %	Производительность *Y*, ммоль/ч×г
$Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	0.80	0.95	5.75
$Cu_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$	0.80	0.84	5.25
ZSM-5 [1]	0.80	0.98	0.2-3.0

Синтезированные катализаторы являются конкурентоспособными с промышленным аналогом ZSM-5 по значению общей конверсии метанола *X* и селективности *S*, а по производительности на 1 г катализатора *Y* превосходят его минимум в 2 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-33-00248 мол_а.

Список литературы

[1] Ramos F.S., Duarte de Farias A.M., Borges L.E.P. et al. // Catalysts Today. 2005. V. 101. P. 39–44.

Синтез и исследование сложных цезийсодержащих фосфатов

Григорьева О.П.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: oksankagrigorevaa@mail.ru

Большой интерес вызывает семейство сложных безводных ортофосфатов, включающих щелочные металлы в труднорастворимую устойчивую структуру (в частности, соединений, родственных глазериту и др.). Такие вещества часто характеризуются высокой химической, термической и радиационной устойчивостью, низким тепловым расширением и другими практически ценными свойствами. Эти характеристики позволяют рассматривать сложные фосфаты в качестве основы функциональных керамик для различных областей техники и матричных материалов для иммобилизации радиоактивных отходов, в том числе, с высокими концентрациями щелочных металлов. Введение в состав таких фосфатов железа позволяет разрабатывать недорогие по стоимости монофазные матрицы и материалы с требуемыми свойствами.

Целью настоящей работы является изучение фазообразования, кристаллической структуры, термической и гидролитической стабильности сложных фосфатов железа и разносортных щелочных металлов вида $Na_{3-x}Cs_xFe(PO_4)_2$ ($0 \leq x \leq 3$).

Синтез новых фосфатов выполнен методом совместного осаждения солей из водных растворов. Финальная температура отжига составляла 600-650°C. Образцы изучены с помощью методов рентгенографии, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа.

Результаты исследования показали, что синтезированные образцы кристаллизуются в структуре глазерита. Выявлены концентрационные и температурные границы существования твердых растворов, а также закономерности фазо- и структурообразования в изученных рядах сложных фосфатов. Полученные данные представляют интерес при разработке устойчивых керамических матриц для иммобилизации радиоцезия.

Вероятностный подход к индицированию рентгенограмм

Демидов Д.Н., Князев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: iq-aloe@mail.ru

Индицирование порошковой рентгенограммы полученного кристаллического соединения – один из важнейших этапов его анализа, особенно когда нет возможности получить его монокристалл. На сегодняшний день существует большое количество программ для автоиндицирования, однако далеко не всегда они приводят к верному результату, в том числе для рентгенограмм с небольшим количеством пиков. Цель данного проекта – разработка программы для индицирования в ромбической и высших симметриях, которая позволит максимально использовать содержащуюся в рентгенограмме информацию и повысит надежность индицирования.

За основу взяли принцип проб и ошибок, реализованный ранее в TREOR – распространенном методе индицирования высокосимметричных соединений, а также ключевую идею коммерческой программы X-Cell – явное использование систематических погасаний пиков. Индицирование рентгенограмм требует нахождения компромисса между точностью совпадения экспериментальных и теоретических положений пиков, количеством неиндексированных (примесных) пиков и количеством ненаблюдаемых на рентгенограмме расчетных пиков. До сих пор это осуществлялось по эмпирическим формулам, качественно учитывающим все эти факторы. Мы же используем вероятностный подход, позволяющий сделать это естественным образом. Для этого погрешности определения экспериментальных пиков и сдвиг нуля (zs) принимаем случайными величинами, подчиняющимися нормальному распределению с определенными стандартными отклонениями (σ_i, σ_{zs}). Для каждого пика на рентгенограмме определяем вероятность p_i того, что он является примесным. Также вводим функцию плотности вероятности попадания пика в данную точку рентгенограммы в зависимости от угла 2θ. Последнее позволяет рассчитать вероятность случайного совпадения данного пика с некоторым расчетным. Каждой пробной ячейке сопоставляется априорная вероятность того, что она является верным решением. Далее для каждого экспериментального пика находится расстояние до ближайшего теоретического. По априорной вероятности, набору минимальных расстояний, σ_i, p_i и плотности пиков определяется апостериорная вероятность того, что данная ячейка является верным решением – естественный критерий правильности индицирования. Расчет апостериорной вероятности предлагается проводить в несколько этапов – сначала приближенно, затем более качественно, на каждом этапе исключая большую часть ячеек. В настоящее время программа, реализующая данный алгоритм, находится на этапе прототипирования. Уже очевидно, что время работы конечного продукта не будет превышать нескольких секунд.

Синтез и определение области гомогенности твердого раствора состава $Pb_{7-x}Sm_xCa_3(SiO_4)_2(VO_4)_4O_{x/2}$

Дидоренко Е.Г., Кулик Я.А., Лаврентьев И.В.
Донецкий национальный университет, Донецк, ДНР
E-mail: didorenko_ekaterina@mail.ru

На протяжении многих десятилетий соединения со структурой апатита являются одним из широко исследуемых классов минералов. Неугасающий интерес исследователей объясняется широким комплексом практически значимых свойств, обусловленных высокой изоморфной емкостью апатитов по отношению как к катионам, так и анионам. Соединения со структурой апатита широко применяются в различных областях науки и техники в качестве биологически-активных, лазерных, люминесцентных материалов, катализаторов и твердых электролитов.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является синтез образцов состава $Pb_{7-x}Sm_xCa_3(SiO_4)_2(VO_4)_4O_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 1$) и определение области гомогенности при замещении свинца на самарий, протекающем по схеме $2Pb^{2+} + \square \rightarrow 2Sm^{3+} + O^{2-}$ (где □ – вакантная позиция в канале структуры) в кальций-содержащем твердом растворе состава $Pb_7Ca_3(SiO_4)_2(VO_4)_4$. Образование последнего происходит при замещении свинца кальцием в силикато-ванадате свинца со структурой апатита.

Для осуществления синтеза образцов состава $Pb_{7-x}Sm_xCa_3(SiO_4)_2(VO_4)_4O_{x/2}$ была выбрана методика пиролиза цитрус геля, что позволило существенно уменьшить время прокаливания до достижения постоянства фазового состава, а также получить мелкодисперсные образцы, размеры агрегатов которых значительно меньше, чем в образцах, синтезированных методом твердофазных реакций.

Исследование полученных образцов проводилось методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа порошка (ДРОН – 3М дифрактометр, CuKa – излучение, Ni – фильтр). Морфология поверхности образцов, а также оценка размеров зерен исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-6490LV с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments).

Согласно данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, образование однофазных твердых растворов $Pb_{7-x}Sm_xCa_3(SiO_4)_2(VO_4)_4O_{x/2}$ происходит в области составов $x < 0.8$. Кроме данных фазового состава образцов о протекании замещения свинца на кальций свидетельствуют изменения параметров элементарной гексагональной ячейки структуры твердых растворов.

Синтез двойного селената лантан-бария

Дюсекеева А.Т.
Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: dyusekeeva_at@mail.ru

Малоизученные сложные оксосоединения представляют теоретический и практический интересы для неорганической химии в качестве перспективных веществ, обладающих ценными физико-химическими свойствами. В связи с этим возникла необходимость синтеза двойного селената лантан-бария.

Для получения смешанного селената лантан-бария проводилось математическое планирование постановки эксперимента. Основная цель планирования эксперимента – достижение максимальной точности измерений при минимальном количестве проведенных опытов и сохранении статистической достоверности результатов [1].

В качестве исходных веществ, брали оксалат лантана и селенит бария. Данные вещества $La_2(C_2O_4)_3$ и $BaSeO_3$ тщательно перетирались в механической ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли и подвергались термообработке для твердофазного взаимодействия на воздухе в лабораторной муфельной печи.

По окончанию выполнения эксперимента образовавшийся твердый осадок был подвержен атомно-эмиссионному анализу на приборе ЛАЭС Matrix Continuum [2]. Целью данного анализа является установка количественного состава La:Ba:Se. Все зависимости интенсивности от массовой доли соответствующего элемента хорошо аппроксимируются прямыми (коэффициенты корреляции превышают 0,97). Для обнаружения влияния массового состава одного элемента на интенсивность рассматриваемых спектральных линий другого элемента был проведен корреляционный анализ.

Данные этого анализа стали дополнительным подтверждением точности проведенных нами расчетов. Решение итоговых уравнений позволило установить целевые соотношения (1:1:1) Se – 0.1087 мг; La – 0.1119 мг; Ba – 0.107 мг.

Список литературы

[1] Фомин В.Н., Ковалева А.А., Алдабергенова С.К. Использование многофакторных переменных в вероятностно-детерминированном планировании эксперимента // Вестник КарГУ, Серия «Химия». 2017. №3(87). С. 91-101.

[2] Фомин В.Н., Омаров Х.Б., Дюсекеева А.Т., Алдабергенова С.К. Калибровка спектрометра «Лаэс Матрикс континуум» для анализа смеси оксалатов // Наука вчера, сегодня, завтра: Сб. статей по материалам XXXIX междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск: Изд-во АНС СибАК, 2016. №10(32). С. 98-105.

Получение и структурные исследования йодсодержащих апатитов

Елизаров И.Д., Буланов Е.Н., Князев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ilbalance@yandex.ru

Проблема связывания радионуклидов в устойчивые химические соединения в настоящее время является одной из самых главных в области радиохимии. В качестве таких матриц, как правило, рассматриваются различные минеральные соединения (голландит, перовскит и др.) или их сочетания (т.н. «синрок»). Однако большая часть рассматриваемых минеральных структур представляет собой сложные оксидные соединения и пригодны в основном для связывания катионов.

Среди радионуклидов, существующих в анионной форме, наибольшую опасность для человека представляют изотопы йода ^{129}I и ^{131}I. Для химического связывания данного типа радионуклидов подходит структурный тип минерала апатита.

Отличительной особенностью апатитов, формулу которых можно представить в виде $M_5(AO_4)_3L$ (M – катионы со степенями окисления +1, +2, +3, +4 и их сочетания; A – атомы, способные формировать координационные полиэдры в виде тетраэдров; L – галогены), является большое разнообразие химических составов и высокая изоморфная емкость – возможность изоморфного включения разных атомов при сохранении кристаллической структуры.

В рамках проводимых исследований впервые было получено соединение состава $Pb_5(PO_4)_3I$. Синтез проводили растворным методом путем последовательного смешения 0,05 М растворов нитрата свинца, йодида калия и гидрофосфата аммония. В результате такой последовательности сначала формируется йодид свинца, который является более растворимым, чем фосфат свинца. После выдерживания осадка в растворе без доступа света при комнатной температуре в течение 3х дней, наблюдалось изменение цвета осадка с желтого на белый. Осадок промывали дистиллированной водой, центрифугировали и высушивали на воздухе.

Согласно проведенной рентгенофазовому анализу в конечном продукте отсутствовали примеси йодида свинца и фосфата свинца. Уточнение кристаллической структуры проводили по методу Ритвельда. Из полученных результатов следует, что особенность структуры изучаемого соединения заключается в расположении атомов йода: в отличие от более мелких галогенов (фтор и хлор), относительно крупные атомы йода статистически расположены по позициям 2*a*, 2*b*, 4*e*, которые выстроены вдоль шестигранного канала структуры, параллельного кристаллографическому направлению *c* в гексагональной (пр.гр. $P6_3/m$) структуре апатита.

Синтез и исследование сложных фосфатов каркасного строения, включающих разносортные щелочные металлы (Na, K)

Козлова Е.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Интенсивное изучение фосфатов каркасного строения связано с такими их важными свойствами, как высокая устойчивость (химическая, термическая и радиационная), низкое тепловое расширение, каталитическая активность, способность включать в кристаллическую структуру катионы разного заряда и размера. Эти вещества рассматриваются в качестве основы функциональных и конструкционных керамик для различных областей техники.

Цель данной работы – синтез, исследование фазообразования и термического поведения сложных фосфатов $Na_{3-x}K_xZr_{1.5}(PO_4)_3$ ($0 \le x \le 3$).

Для получения фосфатов использовали твердофазный метод. В качестве исходных реагентов использовали NaCl, KCl, ZrO_2, $NH_4H_2PO_4$. Реакционные смеси нагревали и выдерживали последовательно при 200 и 600°C (24-100 ч). Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием. Полученные образцы исследовали методами рентгенографии (Shimadzu XRD-6000) и ИК-спектроскопии (Shimadzu FTIR-8400S).

Результаты исследований показали образование в изученной системе твердых растворов NZP-строения в интервале $0 \le x \le 1$ и индивидуального соединения при $x = 3$ ($K_3Zr_{1.5}(PO_4)_3$), которое по данным рентгенографии было аналогично изученному в [1]. Верхний предел термической стабильности фосфатов был не ниже 600-650°C.

Кристаллическая структура фосфата $Na_3Zr_{1.5}(PO_4)_3$ ($x = 0$) уточнена методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. Показано, что это соединение кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}c$. Основу его структуры составляет каркас из октаэдров $(Na/Zr)O_6$ и тетраэдров PO_4. Остальные катионы Na^+ занимают два типа полостей этого каркаса (с координационными числами 6 и 8).

Тепловое расширение $Na_3Zr_{1.5}(PO_4)_3$ изучено методом высокотемпературной рентгенографии в диапазоне температур 25-200°C. Прослеживается тенденция уменьшения ширины *a* и увеличения высоты *c* ячейки с ростом температуры, что является характерным для фосфатов со структурой NZP. Полученное соединение по значению среднего линейного коэффициента теплового расширения ($\alpha_{av} = 4{,}971 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1}) относится к классу среднерасширяющихся веществ.

Получение стеклообразного $^{28}SiO_2$ высокой химической и изотопной чистоты

Кужелев И.А.[1], Комшина М.Е.[2], Трошин О.Ю.[1,2], Игнатова К.Ф.[1]
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: jeankoujelev@mail.ru

Высокочистые изотопы Si являются перспективными материалами для метрологии и спинтроники [1]. Интерес также вызывают соединения изотопнообогащённого кремния. В работе [2] отмечается возможность создания оптического волокна из чистого кварцевого стекла с различным изотопным составом сердцевины и оболочки. В ряде патентов, например [3], указывается на применение изотопнообогащённого кварцевого стекла для изготовления световодов с меньшими оптическими потерями. Однако из этой литературы нельзя сделать однозначного вывода о наличии методик и получении реальных образцов изотопнообогащённых кварцевых световодов и их свойствах. Поэтому возникает задача получения и исследования физико-химических, в том числе оптических, свойств изотопнообогащённых кварцевых стекол. Целью работы является разработка методики получения высокочистого изотопнообогащённого SiO_2 из $SiCl_4$ с использованием золь-гель метода.

Золь-гель метод предполагает гидролиз алкоголята кремния, получение которого возможно непосредственно при проведении синтеза, с образованием золя и затем геля, после сушки и обжига переходящего в стекло [4]. Достоинствами метода являются относительная простота и применение малых количеств веществ, что особенно важно при работе с редкими изотопами. Недостатками являются длительность и сложность осушки геля и высокое содержание хлора в нём, однако эти недостатки не являются принципиальными.

Синтез $^{28}SiO_2$ проводили с использованием $^{28}SiCl_4$, очищенного дистилляционными методами. $^{28}SiCl_4$ добавляли к осушенному этиловому спирту для получения $^{28}Si(C_2H_5O)_4$, который гидролизовали в специальных формах с образование золя и, затем, геля. Полученный гель подвергали длительной осушке и последующему обжигу при 1200 ºС для получения стекла. Все операции по синтезу и осушке геля проводились во фторопластовой посуде для исключения изотопного разбавления. Определение изотопного и примесного элементного состава проводили методом МС-ИСП (Element-2). Статистически значимого изотопного разбавления кремния - 28 при синтезе стекла не наблюдалось.

Список литературы

[1] Abrosimov N. V. и др. // Metrologia. 2017. V. 54. № 4. P. 599-609.
[2] Плеханов В.Г. // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 11. С. 1245–1252.
[3] D. C. Allan, J. T. Brown // Patent USA № 0022562 A1. 03.02.2005.
[4] Kajihara K. // J. Asian Ceram. Soc. 2013. V. 1. № 2. P. 121–133.

Безотходная технология каталитического восстановления тетрахлорида кремния в тандемном реакторе

Куликов А.Д., Марков А.Н., Воротынцев А.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: adkulikov95@gmail.com

При современных темпах роста солнечной энергетики, увеличивается объём производства поликристаллического кремния. Классическим процессом получения поликремния солнечного качества является «Siemens - процесс», который заключается в водородном восстановлении трихлорсилана в присутствие металлического кремния, продуктами являются поликремний, тетрахлорид кремния и хлороводород. Другим методом получения поликристаллического кремния, с низкими энергозатратами, является «Union carbide – процесс». В ходе этого процесса из трихлорсилана получают моносилан электронного качества по реакции диспропорционирования, из которого термическим разложением получают поликристаллический кремний электронного качества. Процесс проводится при температуре 80°С, что намного выгоднее «Siemens – процесса», из-за низкого энергопотребления [1]. В ходе данных процессов образуется достаточно большое количество побочного продукта – тетрахлорида кремния (ЧХК), который нуждается в переработке, поскольку является высокотоксичным продуктом. На сегодняшний день существует несколько типовых методов переработки тетрахлорида кремния. Наиболее популярный - метод термического гидрирования, который ввиду высоких энергозатрат и низкой конверсии (не превышает 30%), имеет низкую эффективность. Еще одним методом переработки является гидрирование ЧХК высокоактивными восстановителями на основе алюмогидрида и гидрида лития, привлекательность метода заключается в прямом синтезе моносилана при сравнительно низких температурах (около 400 °С), однако использование щелочных металлов сильно загрязняет целевой продукт. Существует еще один метод переработки - гидрирование в водородной плазме, энергозатраты в этом методе, с учетом рекуперации тепла от плазмы, в 100 раз меньше, чем при термическом, конверсия по трихлорсилану достигает 90%, однако, основными недостатками являются: дорогостоящее оборудование и сложная техническая реализация метода. Таким образом, существующие методы не позволяют реализовать эффективную переработку ЧХК, в связи с этим в работе рассмотрен метод каталитического гидрирования, который является эффективным и простым в реализации, с целью создания замкнутого, безотходного технологического процесса. Для достижения поставленной цели разработан новый метод, спроектирована и собрана экспериментальная установка, для безотходной технологии переработки тетрахлорида кремния в тандемном каталитическом реакторе с использованием, в качестве катализатора – модифицированного хлорида никеля, нанесенного на пористый носитель из диоксида кремния. Смесь H_2:$SiCl_4$, подающаяся в реактор, находится в соотношении 3:1, а время контакта не превышает 30 с. В данном методе достигается высокая конверсия по трихлорсилану (до 90 %), что в 3 раза больше, чем при классическом методе переработки. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-73-20275).

Список литературы

[1] Fabry L., Hesse K. // Semiconduct semimet. 2012. V. 87. P. 185-261.

Сложнооксидные термоэлектрики

Лавренова Ж.А., Князев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: LavrenovaZhA@yandex.ru

Термоэлектрическая технология производства электроэнергии рассматривается как один из наиболее перспективных методов получения энергии из отработанных и/или природных источников тепла. Для того чтобы быть использованным для практических применений, материалы с эффективностью преобразования высокой энергии необходимы например, для производства электроэнергии. Термоэлектрическое преобразование – это эффективная технология, которую можно использовать для того, чтобы преобразовать тепловую энергию в электрическую. Это может помочь решить проблему глобального потепления путем сокращения выбросов CO_2. Эффективность преобразования материалов термоэлектрической технологии обычно определяется безразмерным показателем добротности ZT, который определяется:

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T, \quad (1)$$

где:
T – абсолютная температура [K],
C – коэффициент Термоэдс [μVK^{-1}],
σ - электропроводность [$\Omega^{-1}cm^{-1}$],
κ - теплопроводность [$Wm^{-1}\ K^{-1}$].

В соответствии с уравнением (1), достаточный термоэлектрический материал должен обладать большим коэффициентом Зеебека, высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью. Однако из-за сильной взаимозависимости между этими тремя параметрами, как правило, очень трудно добиться таких условий.

Оксиды переходных металлов имеют высокий потенциал для применения в термоэлектричестве. Это делает их конкурентоспособными по сравнению с тяжелыми металлическими сплавами, используемых в настоящее время. Их самые важные преимущества – это нетоксичность и высокое обилие как природных ресурсов. Высокая термическая и химическая стабильность при повышенных температурах (до не менее 700°C) указывают на то, что они являются перспективными кандидатами для высокотемпературных термоэлектрических материалов. Одним из примеров такого материала является оксид кобальта кальция ($Ca_3Co_4O_9$). Он показывает ZT около 0.9 при 700°C.

Замещение одного или нескольких элементов является одним из возможных способов улучшения термоэлектрических свойств сложных оксидов кобальта.

Тройные фосфаты циркония и элементов в степени окисления +2

Лавренов Д.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Lavrenov_D.A@mail.ru

Фосфаты каркасного строения, включающие в состав цирконий и катионы металлов в степени окисления +2, изучаются как основа минералоподобных керамик, обладающих высокой термической, химической, радиационной устойчивостью и регулируемым, часто ультрамалым, тепловым расширением.

Цель работы – определение концентрационно-температурных полей существования представителей структурного типа $Sc_2(WO_4)_3$ (SW) в системах $M_{0.5+2x}Zr_{2-x}(PO_4)_3$ (M = Mg+Zn). Индивидуальные соединения (x = 0) и твердые растворы синтезированы золь-гель методом. В качестве исходных реагентов использовали соли металлов M^{2+} и Zr^{4+}, дигидрофосфат аммония. Реакционные смеси подвергали термообработке от 90 до 1100°C на воздухе. Поэтапный изотермический нагрев образцов чередовали с диспергированием. Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки. Они охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000) и ИК-спектроскопии (спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S).

Для изученных систем концентрационные поля кристаллизации на основе соответствующих структур составили: $Mg_{0.5+x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ – SW, $0 \le x \le 0.5$; $Zn_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ – SW, x = 0. Влияние температуры на формирование ожидаемого твердого раствора с x = 0.5 (т.е. фазы состава $Mg_{1.0}Zn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$) представлено на рисунке. Показано, что катион Zn^{2+} проявляет тенденцию к тетраэдрической координации и заселяет внекаркасные позиции (КЧ 4). Для системы 1 формулу, отражающую распределение катионов в каркасе и полостях, следует записать как $Zn_xMg_{0.5}[Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3]_{3\infty}$ с КЧ цинка 4, а магния 4 (в полости) и 6 (в каркасе).

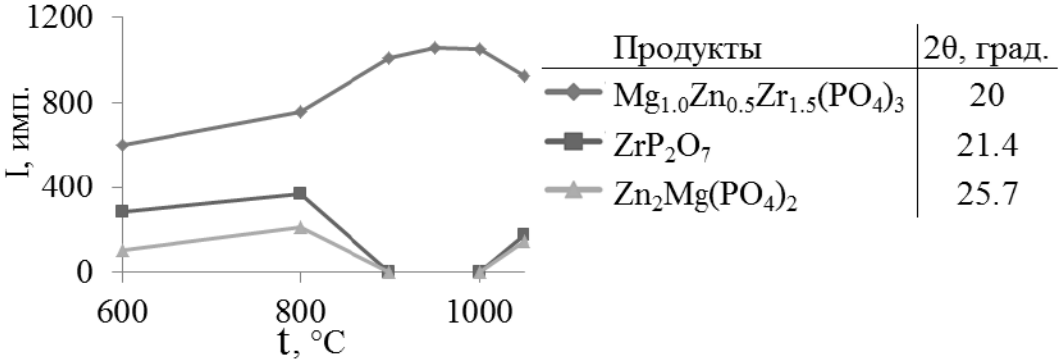


Рис. Влияние температуры на формирование $Mg_{1.0}Zn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-12063.

Структурные исследования модификаций натрий-содержащего нитратного комплекса тория

Лукоянов А.Ю., Савушкин И.А., Комшина М.Е.
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Aleksey.Lukouanov@yandex.ru

Соединения тория представляют интерес для развития ядерной энергетики. По этой причине необходима разработка методик синтеза и комплексное исследование физико-химических свойств соединений тория.

Цель данной работы – исследование и сравнение α и β модификации натрий-содержащих комплексов тория.

Кристаллы α-$NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ относятся к моноклинной сингонии: пространственная группа $P2_1/n$: a = 9.6807(3) Å, b = 13.8600(4) Å, c = 15.1275(5) Å, α = 90º, β = 106.8240(10)º, γ = 90º, V = 1942.85(10) Å^3. Кристаллы β-$NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ относятся к орторомбической сингонии: пространственная группа *Cmma*: a = 13.1682(9) Å, b = 13.9236(10) Å, c = 10.3025(7) Å, α = 90º, β = 90º, γ = 90º, V = 1889.0(2)Å^3. Основой пентанитратоторатов натрия являются анионные комплексы состава $[Th(NO_3)_5(H_2O)_2]^-$, образующие слои, которые связаны катионами Na^+ и молекулами воды путем Na^+–$O(NO_3^-)$ взаимодействий [1]. В кристаллической структуре α-$NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ торий имеет икосаэдрическую координацию, а в окружении катиона натрия (КЧ=6) расположены четыре молекулы воды и два атома кислорода NO_3^- групп двух соседних анионных комплексов тория. В структуре модификации β-$NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ полиэдр атома тория представляет собой искаженный икосаэдр, но отличается тем, что в одной из вершин икосаэдра вместо H_2O расположен Na^+ с двумя координированном на нем молекулами воды. При этом КЧ атома тория понижается до 11: в его окружение входят 5 бидентатно координированных групп NO_3^- и одна молекула воды.

Анализ двух модификаций $NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ и показал, что натрий проявляет необычное поведение - может частично координироваться на кислороды нитратных групп у β-$NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$. При этом данный комплекс является высокосимметричным, что приводит к чередованию ториевых комплексов в кристалле, в которых натрий располагается сверху или снизу. В упаковке нет четких позиций и нет строгости в занятии определенного положения.

Список литературы

[1] A.V. Knyazev, G.K. Fukin, R.V. Rumyantcev, M.E. Komshina, I.A. Savushkin, A.R. Paranyuk // Polyhedron. 2016. V. 117. P. 600-603.

Синтез и исследование фосфатов $Ca_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$

Майоров П.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: pavel.mayorov.94@mail.ru

Соединения и твердые растворы каркасного строения рассматриваются как перспективные материалы с регулируемыми свойствами: тепловым расширением, ионной проводимостью, каталитической активностью, высокими оптическими и магнитными характеристиками. Важной фундаментальной задачей химии каркасных соединений является прогноз и синтез новых рядов твердых растворов, установление их кристаллической структуры, границ фазовой стабильности, свойств и выявление корреляций “состав – структура - свойства”. Значительная часть исследований по синтезу, изучению строения и свойств каркасных ортосоединений относится к ортофосфатам структурного типа $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP).

Цель данной работы – изучение фазообразования и структурных особенностей и фосфатов состава $Ca_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$. Фосфаты синтезированы методом Печини. Финальная температура отжига составили 650°C. Образцы исследованы методами рентгенографии на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuKα-излучение) и ИК-спектроскопии на спектрофотометре FTIR-8400S, которые показали образование ограниченных твёрдых растворов структурного типа NZP. Концентрационные пределы гомогенности в изученной системе составили $0 \le x \le 0.4$.

Из приведенной на рис. 1 зависимости кристаллографических характеристик твердых растворов $Ca_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ от их химического состава видно, что с ростом x наблюдается закономерное уменьшение параметров ячейки a и c. Уменьшение размеров ячейки в целом, связано с замещением ионов Zr^{4+} циркония на небольшие ионы Ni^{2+} в каркасе структуры. Сопоставление результатов исследования с полученными ранее данными по фосфатам $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (M, M' – металлы в степени окисления +2) позволило сделать заключение о значительном влиянии ионных радиусов металлов M и M' на пределы образования твердых растворов в изученных системах.

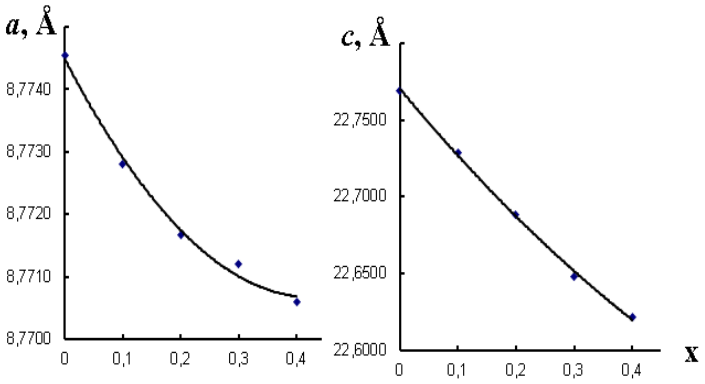


Рис.1 Зависимость параметров ячеек фосфатов $Ca_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ от химического состава x

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00248 мол_а).

Спектроскопические доказательства образования пентакоординационных анионных комплексов кремния в реакции диспропорционирования триэтоксисилана в присутствии ионно-обменных смол

Макаров Д.А., Воротынцев А.В., Марков А.Н.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: dm.makarov.lmcp@gmail.com

В настоящее время основным способом производства поликристаллического кремния, являющегося сырьём для создания интегральных схем, солнечных панелей и элементов силовой электроники, является Сименс-процесс. Ему присущи такие недостатки, как высокое энергопотребление (150–300 кВт*ч/кг), большое количество отходов и побочных продуктов, нерентабельность производств малого масштаба [1,2]. Альтернативой Сименс-процессу является намного более экологичный и энергоэффективный способ получения поликремния термическим разложением силана [3], который может быть синтезирован путём каталитического диспропорционирования триэтоксисилана в присутствии ионно-обменных смол, что – по сравнению с методикой получения силана диспропорционированием трихлорсилана – позволяет избежать использования высокотоксичных и легколетучих хлорсиланов, снизить энергозатраты и создать производство замкнутого цикла. На данный момент опубликовано всего несколько работ, посвященных диспропорционированию триэтоксисилана в присутствии ионно-обменных смол [4,5]. В указанных работах основной акцент сделан на кинетике протекания реакции, в то время как вопрос о механизме протекания процесса остаётся дискуссионным.

В данной работе было изучено взаимодействие триэтоксисилана и ионно-обменных смол Amberlyst A21 free base, содержащих свободные аминогруппы, методом Operando ИК-спектроскопии. На основании полученных спектроскопических и химических доказательств, был предложен механизм взаимодействия, включающий образование пентакоординационных анионных комплексов кремния.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00914.

Список литературы

[1] Braga A.F.B., Moreira S.P., Zampieri P.R., Bacchin J.M.G., Mei P.R. // Sol. Energy Mat. Sol. Cells. 2008. Vol. 92. P. 418-424.
[2] Xakalashe B.S., Tangstad M. // South. Afr. Pyromet. Int. Conf. (Johannesburg: Southern African Institute of Mining and Metallurgy). 2011. C. 83.
[3] Ciftja A., Engh T.A., Tangstad M. // Refining and Recycling of Silicon: A Review (Trondheim: Norwegian University of Science and Technology). 2008.
[4] Imaki N., Haji A., Misu Y. // US Patent 4667047. 1987.
[5] Chigondo F., Watts P. // Catal. Let. 2016. Vol. 146. P. 1445–1448.

Кристаллическая структура и физико-химические свойства соединений, образующихся в системах Sr-Ln- Co-O (Ln = Sm, Gd)

Маклакова А.В., Батенькова А.С., Волкова Н.Е.
Уральский Федеральный Университет
им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: anastasia_maklakova@mail.ru

Физико-химические свойства оксидов, образующихся в системах Ln-Me-Me/-O (где Ln – лантанид, -Me – щелочноземельный металл, Me/ - 3-d металл) зависят от их кристаллической структуры, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода. В связи с этим информация о методах получения, физико-химических свойствах и стабильности оксидов при варьировании химического состава на сегодняшний день является актуальной.

Поэтому целью настоящей работы явились определение фазовых равновесий в системах Ln-Sr-Co-O (Ln = Sm, Gd), а так же оптимизация условий синтеза, определение кристаллической структуры и физико-химических свойств соединений, образующихся в данных системах.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Согласно результатам РФА в системах Ln–Sr–Co–O (Ln = Sm, Gd).на воздухе установлено образование двух типов твердых растворов: $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4-\delta}$ (Ln = Sm, Gd). Установлено, что однофазные сложные оксиды $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ образуются при $0.1 \leq x \leq 0.4$ и $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4-\delta}$ - при $0.8 \leq y \leq 1.2$. Для твёрдых растворов $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Sm_yCoO_{4-\delta}$ область гомогенности лежит в следующем интервале составов: $0.05 \leq x \leq 0.50$ и $0.9 \leq y \leq 1.3$. Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы *I4/mmm*.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов Sm (Gd) наблюдается уменьшение параметров и объёма элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Для образцов состава $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) и $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ (x = 0.1, 0.2), построена зависимость содержания кислорода на воздухе от температуры.

Энергоэффективный метод получения нанокластеров методом Гена-Миллера

Марков А.Н., Куликов А.Д., Воротынцев А.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: markov.art.nik@gmail.com

В настоящее время установлено, что нанокластеры обладают уникальными химическими и физическими свойствами. Эти свойства могут в конечном итоге привести к выявлению многих потенциальных применений, таких как катализ, микроэлектроника, датчики, пигменты, магнитное хранилище для доставки лекарств и биомедицинские применения. Большинству технологических методов получения нанокластеров присущ принцип «методов сверху вниз», например, путем механического измельчения объемных металлов и последующей стабилизации полученных наноразмерных частиц путем добавления коллоидных защитных агентов либо пиролиз веществ с переводом в газовую фазу и последующей конденсацией наночастиц. Развитие науки и техники увеличивает спрос на нанокластеры поэтому применение этих методов в промышленности не актуально, из-за многостадийности и длительности технологического процесса. Кроме того, использование традиционных реагентов - органических растворителей ухудшает экологическую ситуацию. Таким образом, крайне важно внедрять и развивать относительно новые методы получения, которые могли бы элиминировать существующие проблемы. Для решения поставленных задач в проекте предполагается всестороннее изучение метода электромагнитной левитации (метод Гена-Миллера) для получения нанокластеров менее 5 нм, где базисным видом сырья, являются металлы и полупроводники. Электромагнитная левитация (ЭМЛ) представляет собой бесконтактный высокотемпературный метод, который имеет широкое применение в отношении исследования как теплофизических, так и термохимических свойств систем жидких сплавов, а также успешно применяется для изготовления наночастиц из различных материалов. Благодаря бесконтактной природе нагрева в большом диапазоне давлений и температур достигается высокая чистота продукта. Метод позволяет проведения синтеза в реакционных и нереакционных средах с возможностью получения Core/Shell структур. Оборудование для создания электромагнитной левитации относительно недорогое, габаритные размеры его малы, а конструкция удобна, что позволяет легко автоматизировать и адаптировать его к требуемым техническим условиям. Этот факт свидетельствует о быстрой возможности внедрения такой технологии в промышленности. Сам же метод ИПЛ является экологически чистым, и отвечает основным 12 принципам «Зеленой химии». Для получения наночастиц и нанокластеров металлов разработана ВЧ-установка мощностью 3 кВт и частотой 1,2 МГц. Такая частота давала возможность левитировать исследуемые частицы от 10 мкм до нескольких мм, что позволяло создавать большой градиент температур между образцом и атмосферой реактора. Также для увеличения градиента температуры газ хладагент осушался и охлаждался. Высокий градиент температуры позволял уменьшить агломерацию частиц, тем самым получать частицы менее 5 нм. Были отработаны режимы левитации некоторых металлов массой 1 г, а также получены наночастицы алюминия, серебра, титана, кремния с распределением размеров от 1 до 10 нм и от 20 до 60 нм, где в качестве газа хладагента выступал He со скоростью потока 0,2 и 0,8 $м^3$/ч, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-73-20275) и РФФИ (грант № 18-33-00914).

Исследование области стеклообразования и важнейших свойств системы TeO_2-ZnO-CuO

Медведева Ю.А., Замятин О.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: medvedeva_555@mail.ru

Одним из перспективных научных направлений, связанных с изготовлением оптических элементов, является исследование поведения ионов переходных элементов в матрице многокомпонентных стекол. Среди таких элементов особой интерес приобретают ионы меди ввиду своих особенностей, проявляющихся в изменении физических, электрических и оптических свойств стеклообразных материалов.

В данной работе поведение ионов меди изучалось в матрице теллуритно-цинкатной системы, которая обладает хорошей стеклообразующей способностью, высокой растворимостью оксидов тяжелых элементов и широким окном пропускания. Была исследована область стеклообразования в тройной системе $TeO_2 – ZnO – CuO$ методом скоростной закалки расплава и показано, что максимальное содержание оксида меди(II) составляет 40 % (мол.) при соотношении теллура к цинку 9:1.

Оптические свойства стекол тройной системы были исследованы во всей области прозрачности и установлено, что в видимой области спектра присутствует интенсивная полоса поглощения, обусловленная электронными переходами в ионе Cu^{2+}. Было показано, что с увеличением содержания ионов меди в стекле происходит смещение коротковолновой границы пропускания в длинноволновую область спектра. Важнейшие оптические параметры были рассчитаны и соотнесены с литературными данными.

Координационное окружение атомов меди было исследовано методом ЭПР и установлено, что в теллуритно-цинкатном стекле ионы Cu^{2+} находятся в октаэдрическом окружении с тетрагональным искажением. На основании полученных данных были рассчитаны значения g-факторов и выполнено соотнесение со спектрами поглощения.

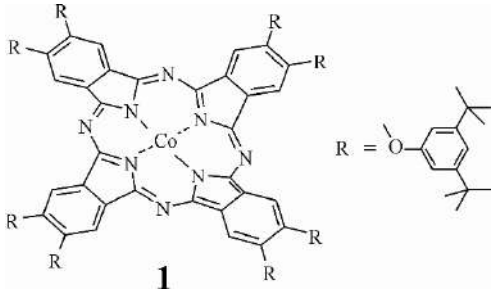
Термические свойства теллуритно-цинкатных стекол, содержащих оксид меди(II), изучены методом дифференциально-сканирующей калориметрии и были зарегистрированы характерные пики, обусловленные протеканием процессов расстекловывания, кристаллизации и плавления. Установлено, что с ростом содержания оксида меди в стекле наблюдается увеличение значения температуры стеклования образцов.

Изучение реакции координации имидазола высокозамещенным фталоцианином кобальта(II)

Мозгова В.А.[1,2], Бичан Н.Г.[1], Овченкова Е.Н.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: mozgova.varvara@mail.ru

Комплексообразование металл-пиридин/имидазол широко используется в координационной химии, особенно в формировании порфирин/фталоциансодержащих систем. Аксиальная координация различных лигандов по связи металл-азот позволяет получить донорно-акцепторные комплексы с перспективными свойствами. Так при связывании с акцепторными лигандами, содержащими фуллерены, образуются супрамолекулы со свойством фотоиндуцированного разделения заряда. При связывании с N-основаниями в порфириновых/фталоцианиновых комплексах образуются дополнительные центры биологической активности.

В связи с этим, по методике [1] был получен (*тетракис*(4,5-ди-(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси))фталоцианинато)-кобальт(II) (**1**). Реакция **1** с имидазолом изучена спектрофотометрическим методом молярных отношений при 298 К, при постоянной концентрации комплекса **1** ($4.59\cdot10^{-6}$) и различными концентрациями имидазола ($5.8\cdot10^{-5}$-$14.72\cdot10^{-3}$). Реакция представляет собой одностадийный процесс с образованием донорно-акцепторного комплекса стехиометрического состава 1 : 1:



1

Структурная формула **1**, CoPc(4,5-(3,5-^{t}BuPhO))$_4$

$$\mathrm{CoPc(3,5\text{-}^tBuPhO)_8} + \mathrm{Im} \overset{K}{\rightleftharpoons} \mathrm{(Im)CoPc(3,5\text{-}^tBuPhO)_8}$$

Константа равновесия K равна $(3.64\pm 0.49)\cdot10^{4}$ л/моль. Используя данные полученные ранее [2], можно построить ряд устойчивости донорно-акцепторных диад кобальт(II)фталоцианина с органическими N-основаниями: Im >Pic $K = (1.01 \pm 0.16)\times10^4$ л/моль > Py $K = (3.42 \pm 0.47)\times10^3$ л/моль > Pym $K = (5.68 \pm 0.79)\times10^2$ л/моль > Pyz $K = (4.63 \pm 0.90)\times10^2$ л/моль. Данный ряд совпадает с последовательностью изменения значения pK_b для оснований.

Список литературы

[1] Lyubimtsev A., Vagin S., Syrbu S., Hanack M. // Eur. J. Org. Chem. 2007. V. 13. P. 2000-2005.
[2] Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Lomova T.N. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018, V. 63. No. 11. P. 1453–1460.

Добавочные цементы

Мухамедбаев Аг.А. [1], Атаджанов Ш.Ю. [2], Мухамедбаев А.А. [3]
[1]*Ташкентский архитектурно-строительный институт, Ташкент, Узбекистан*
[2]*АО «Бекабадцемент», Ташкент, Узбекистан*
[3]*Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан*
E-mail: esciencecemtech@mail.ru

По данным АК «Узстройматериалы» [1], в настоящее время в Республике Узбекистан функционируют 14 предприятий, которыми производится около 9,3 млн. т. цемента в год.

В настоящее время основная часть производимыхцементных вяжущих являются добавочными цементами с пониженным содержанием портландцементного клинкера. В связи с этим производственная отрасль страны имеет большую потребность в минеральных добавках и ощущает в них дефицит. В данной ситуации нахождение новых сырьевых материалов и разработка новых составов минеральных добавоки цементов на основе местных сырьевых ресурсов и отходов промышленности является актуальной задачей науки и промышленности.

Исследования проводились в соответствии ГОСТ 310.2-310.3-76 и 310.4-81. В результате исследований были получены составы минеральных добавок на основе отходов металлургической промышленности и вторичных минеральных ресурсов, при добавлении которых в бездобавочный цемент не понижалось марка и сульфатостойкость цемента [2-3]. Разработанные цементы соответствуют ГОСТ 10178-85 и 22266-94. Одна из данных разработокнашла свое практическое применение и была внедрена на АО «Бекабадцемент» [5].

Список литературы

[1] Зарипов Б.К. Состояние и перспективы развития цементной промышленности Республики Узбекистан // Матер. междунар.конф. «Цементная промышленность и рынок». Ташкент, 2017. С.22-25.
[2] Заявка IAP № 20160510 UZ. Минеральная добавка к цементу / Мухамедбаев А.А и др. (ТХТИ) // Заяв.: 30.11.2016; опуб.: 31.05.2018. Бюл. № 5.
[3] Заявка IAP № 20160534 UZ. Добавка к цементу / Мухамедбаев А.А и др. (ТАСИ) // Заяв.:21.12.2016; опуб.:29.06.2018. Бюл. № 6.
[4] Заявка IAP № 20150445 UZ. Сульфатостойкий цемент / Мухамедбаев А.А и др. (ТХТИ) // Заяв.: 20.11.2015; опуб.: 31.05.2017. Бюл. № 5.
[5] Патент IAP № 04771 UZ. Цемент / Атаджанов Ш.Ю., Мухамедбаев А.А. и др. (АО «Бекабадцемент») // Заяв.: 06.12.2010; опуб.: 29.11.2013. Бюл. № 11.

Влияние количества нитрат-ионов в десорбатах на гранулометрический состав и насыпную плотность концентрата урана

Наливайко К.А., Титова С.М., Скрипченко С.Ю.
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: k.a.nalivaiko@urfu.ru

Химический концентрат урана является конечным продуктом в технологии урандобывающих заводов. Примесный состав должен соответствовать требованиям последующей операции аффинажа, а также иметь высокие значения насыпной плотности, так как от них напрямую зависят затраты предприятия на транспортировку. Известно, что значения насыпной плотности можно регулировать, изменяя гранулометрический состав концентратов. В данной работе было исследовано влияние количества NO_3^- ионов в десорбатах на гранулометрический состав и насыпную плотность концентратов урана.

Осаждение проводили из нитратно-сернокислых десорбатов 25% водным раствором аммиака методом одновременного сливания при pH 6.5-8.0, температуре 45 – 50^{0}С и постоянном перемешивании с интенсивностью 200 об/мин. Количество нитрат-ионов в десорбате варьировали от 30 до 100 г/дм^3. Полученные осадки фильтровали, отмывали от маточного раствора, сушили при температуре 120^{0}С в течение 8 ч. и направляли на измерение гранулометрического состава и насыпной плотности утряски.

Результаты исследования гранулометрического состава суспензий показали, что для pH 6.5, 6.7, 7.0 средний диаметр частиц суспензий при увеличении содержания нитрат-ионов с 30 до 100 г/дм^3 незначительно снижается от 34 до 30, от 28 до 18, от 18 до 8 мкм соответственно. Для pH 7.5 и 8.0 средний диаметр частиц суспензий не изменяется 5 и 4 мкм соответственно.

Средний диаметр частиц сухих концентратов для pH 6.5 и 6.7 снижается от 34 до 26 и от 24 до 15 мкм соответственно, а для pH 7.0, 7.5, 8.0 изменение содержания нитрат-ионов в десорбате не приводит к изменению среднего диаметра частиц сухих концентратов.

Влияния количества нитрат-ионов в десорбатах на насыпную плотность утряски концентратов не обнаружено.

Исследование области стеклообразования и фазовых превращений в системе TeO_2–ZnO–MoO_3

Носов З.К., Замятин О.А., Замятина Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: zaharnosov97@gmail.com

Фундаментальной задачей современного оптического материаловедения является исследование многокомпонентных систем, обладающих заданными свойствами и перспективных для изготовления современных высокотехнологических устройств передачи и обработки информации. К настоящему времени стекла на основе диоксида теллура являются привлекательными объектами для фотоники при создании оптических волокон, усилителей и лазеров. В частности, на основе теллуритно-цинкатной системы впервые были получены структурированные волоконные световоды и исследована лазерная осцилляция эрбия. Введение в эту бинарную систему оксидов тяжелых элементов позволяет значительно модифицировать физические, оптические и электрические свойства. Так, добавка триоксид молибдена повышает стеклообразующую способность и улучшает термические характеристики стекол. Однако, в литературе имеются ограниченные сведения о тройной системе TeO_2 – ZnO − MoO_3. В связи с этим целью данной работы было исследование области стеклообразования теллуритно-цинкатной системы, содержащей триоксид молибдена, и изучение природы кристаллических фаз, образующихся при нагревании исходной шихты до ее плавления.

Область стеклообразования была изучена расплавным методом с применением скоростной закалки и охлаждением расплава в форме. Установлено, что стеклообразование при скоростной закалке наблюдается в широком диапазоне концентрации триоксида молибдена, а максимальное его содержание ~70 % (мол.) достигается при концентрации оксида цинка равной 30% (мол.). Использование метода, при котором расплав отверждается в стекло в металлической форме, позволяет достичь содержания триоксида молибдена только в 50% (мол.) и соотношении теллура к цинку равном 7:3.

Исследование процессов образования фаз при нагревании смеси оксидов теллура, молибдена и цинка до заданной температуры выполнено методом рентгенофазового анализа. Показано, что до температуры 300°C не происходит заметного взаимодействия между исходными компонентами, тогда как при 400°C наблюдается формирование фазы сложного оксида Te_2MoO_7 в образце, обедненном оксидом цинка. При температуре выше 500°C наблюдается формирование кристаллических фаз сложных оксидов $ZnTeMoO_6$, $Zn_2Mo_3O_8$, которые, по-видимому и формируют стеклообразующий расплав.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Нижегородской области в рамках научного проекта № 18−43−520010.

Исследование процесса комплексообразования Fe^{III} с N,N'-диэтилтиомочевиной в среде соляной кислоты

Одинаев Ш.А.[1], Самадов А.С.[2]
[1]*Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе (МГРИ-РГГРУ), Москва, Россия*
[2]*Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия*
E-mail: Sharif.Geolog@mail.ru

В настоящем докладе приводятся экспериментальные результаты по изучению комплексообразования Fe(III) с N,N'-диэтилтиомочевиной (N,N'-ДЭ) в среде 3 моль/л HCI при 273 К потенциометрическим методом. Проведенные титриметрической исследование показали, что в этой системе протекает ступенчатое комплексообразование и образуется пяти комплексных форм. Для каждой комплексной частицы, образующейся в системе Fe(III) – N,N'-диэтилтиомочевины – 3 моль/л HCI при 273 К, методом Бьеррума найдены их ступенчатые константы устойчивости: pK_1=4.25; pK_2=3.66; pK_3=3.46; pK_4=3.34; pK_5=3.27. Так как константы устойчивости найдены графическим методом, то для уточнения этих данных была использована формула [1]:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3 + 4\beta_4[L]^4 + 5\beta_5[L]^5}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \beta_5[L]^5}, \quad (1)$$

где β – общая константа устойчивости; [L] – равновесная концентрация органического лиганда.

С использованием полученных данных после обработки с использованием уровнения построена кривая образования комплексов Fe(III) с N,N'-диэтилтиомочевиной (N,N'-ДЭ.), из которой найдены уточнённые величины при полуцелых значениях $\bar{n}$: pK_1^*=-lg[L]$_{n=0.5}$=4.44; pK_2^*=-lg[L]$_{n=1.5}$=3.83; pK_3^*=-lg[L]$_{n=2.5}$=3.53; pK_4^*=-lg[L]$_{n=3.5}$=3.27; pK_5^*=-lg[L]$_{n=4.5}$=2.86. С использованием уточнённых величин ступенчатых констант образований рассчитаны кривые распределения всех комплексных форм, образующихся в системе $FeCI_3$ − N,N'-ДЭ. – 3 моль/л HCI при температуре 273 К. Найденные из кривых распределений величины максимумов выхода комплексных форм для всех N,N'-диэтилтиомочевиных комплексов Fe(III) при 273 К приведены в таблице.

Таблица максимумов выхода комплексов Fe(III) с N,N'-ДЭ. в среде 3 моль/л HCI при 273 К

Комплексное соединение	α_i^{max}	-lg[L]
$[FeL(H_2O)_5]^{3+}$	0,47	4,2
$[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$	0,35	3,8
$FeuL_3(H_2O)_3]^{3+}$	0,33	3,4
$[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$	0,41	3,0

Из данных таблицы видно, что с увеличением числа координированных молекул N,N'-диэтилтиомочевины α_i^{max} - смещается в сторону больших значений равновесной концентрации N,N'-диэтилтиомочевины.

Состав твердых продуктов взаимодействия нитратов марганца, кобальта, лития с этиленгликолем в гидротермальных условиях

Джавадзаде А.А.[1], Меджидов А.А.[1], Ялчин Б.[2], Агаева С.А.[1], Османова С.Н.[1], Алиева Н.М.[3]

[1]*Институт катализа и неорганической химии НАН, Баку, Азербайджан*

[2] *Мармаринский университет, Стамбул, Турция*

[3]*Институт нефтехимических процессов имени академика Юсифа Мамедалиева, Баку, Азейрбайджан*

E-mail: o.sevinc1985@rambler.ru

Приведены результаты исследования методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) твердых продуктов реакции нитратов кобальта, марганца и лития с этиленгликолем (ЭГ) в гидротермальных условиях. Показана перспективность использования ЭГ в условиях гидротермального синтеза для получения высокодисперсных (наноразмерных) литий-кобальт и литий-кобальт-марганец оксидных соединений. Установлено, что основным продуктом реакции нитрата марганца с этиленгликолем в этих условиях при температуре 150-180^{0}С согласно данным РФА является оксид марганца Mn_3O_4, при 200^{0}С - смесь оксида (Mn_3O_4) и карбоната ($MnCO_3$) марганца, а при 220 - 240^{0}С единственным продуктом реакции является карбонат марганца. Снимки СЭМ образца, полученного при 200^{0}С (не прокаленного), указывают на присутствие двух типа структур - игольчатой и шарообразной форм, принадлежащих, скорее всего, Mn_3O_4 и $MnCO_3$, соответственно (рис.1).

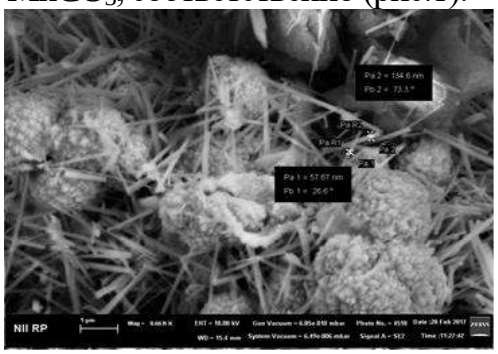


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение образца, полученного при гидротермальном превращение нитрата марганца в присутствии этиленгликоля при температуре 200°С.

Установлено, что состав продуктов реакции нитратов марганца и кобальта с ЭГ зависит от температуры реакции, соотношения нитрат металла : этиленгликоль и времени реакции. В избытке ЭГ при температуре до 140^{0}С образуются оксалаты металлов. При соотношениях нитрат металла : этиленгликоль близких к эквимолярным и температуре до 180^{0}С образуются оксиды, а при температуре выше 200^{0}С продуктами реакции являются лишь карбонаты металлов. Показано, что прокалка в токе воздуха при 750 ^{0}С образцов, полученных при гидротермальной обработке смеси нитратов кобальта и марганца в присутствии ЭГ приводит к образованию шпинельной фазы состава $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$. При взаимодействии нитрата кобальта с этиленгликолем в интервале 120-220^{0}С образуется в основном аморфная фаза и на рентгеновских дифрактограммах наблюдаются слабые рефлексы, соответствующие оксиду кобальта Co_3O_4, при взаимодействии с муравьиной кислотой в этом интервале температур образуется карбонат кобальта.

Работа поддержана грантом Scientific Research Projects Unit of Marmara University (Project number-FEN-A-120514-0152).

Получение и свойства ферритов висмута, легированных скандием по позиции B

Папковская Е.Д.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: epapkovskay@mail.ru

Ромбоэдрический перовскит – феррит висмута, $BiFeO_3$, объединяет магнитоэлектрический эффект, эффект магнитоэлектрического контроля, «магнито-емкость» в одной структурной фазе [1,2]. Легирование таких материалов часто приводило к улучшению исходных свойств мультиферроиков, следовательно, изучение соединений BiFeO3 с измененным составом, может привести не только к получению нового фундаментального знания, но и созданию практически полезных функциональных материалов, что, несомненно, является актуальной проблемой современной химии. Практически не изучена область предпочтения катионов редкоземельных элементов к растворению в подрешетке B ортоферрита висмута.

Целью данной работы является исследование влияния замещения атомов Fe атомами Sc в феррите висмута и изучение свойств полученных образцов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: выбрать методику получения $BiFe_{1-y}Sc_yO_3$ ($0{,}01 \le y \le 0{,}05$) и получить образцы, определить их состав, изучить физические свойства, обработать результаты.

Методы исследования*:* рентгенофазовый анализ (РФА); измерительный комплекс «Цензурка-М» на частоте 1кГц для измерения диэлектрических свойств, для расчета диэлектрических констант пользовались формулами из ГОСТ 12370-80; d_{33}-метр – измерение пьезомодуля материалов квазистатическим способом; тераомметра Е6-13А – для измерения сопротивления материалов при постоянном токе.

Установлено, что в исследуемых образцах содержится преимущественно $BiFe_{1-y}Sc_yO_3$ ($0{,}01 \le y \le 0{,}05$), однако есть примесные фазы: $Bi_2Fe_4O_9$, Bi_2O_3; удельные электрические сопротивления - 10^5-10^6 Ом·см; керамические образцы не удалось наполяризовать, и они имели нулевую пьезоэлектрическую активность.

Предстоит более полное изучение свойств ферритов висмута, с замещенными трехзарядными катионами.

Таблица 1. Диэлектрические свойства $BiFe_{1-y}Sc_yO_3$ ($0.01 \le y \le 0.05$)

x	E/E0	tgd, %
Sc в подрешетку B		
0,01	24107	20
0,02	22675	19
0,03	**24036**	24
0,05	21288	19

Список литературы

[1] Ortega N., Kumar A., Scott J.F., Katiyar R.S. // Journal of Physics Condensed Matter. 2015. V.27. Issue 50. Article 504002.
[2] Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. // Physics-Uspekhi. 2012. V. 55. Issue 6. P. 557-581.

Новые полиоксометаллаты, включающие ионы лантаноидов, как потенциальные люминесцентные метки

Петрова А.Л., Васильева А.А., Лаптенкова А.В.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: hudec2008@gmail.com

Низкая стабильность и чрезвычайно высокая стоимость соединений иридия, используемых в органических светодиодах, делает очень актуальным поиск новых материалов для их замены. С этой точки зрения перспективными являются комплексные соединения лантаноидов.

В ходе нашей работы были синтезированы и изучены новые полиоксометаллаты, основанные на кластерах W-O-W, включая Ti с легированными ионами Ln (Ln = Sm, Eu, Nd), в качестве противоиона являются ионы лития. Полученные комплексы люминесцируют (рис. 1) в широком диапазоне спектра, что предполагает их перспективность в качестве потенциальных люминесцентных меток [1-2]. Также благодаря особой структуре, эти соединения могут найти применение в медицине как универсальные ингибиторы ферментов и противоопухолевые агенты.

Рис. 1. Иллюстрация люминесценции комплексов европия, самария, неодима (сверху вниз).

Состав комплексов изучался методом рентгеновской флуоресценции и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Количество воды оценивается TGA. Спектральные характеристики соединений изучались спектрами поглощения и люминесценции.

Список литературы

[1] Ley I., Porro V., Astrad S., Egusquiza M., Cabello C., Bollati-Fogolin M., Etcheverry S. // Chemico-Biological Interactions. 2014. V. 222. P. 87–96.
[2] Stephan H., Kubeil M., Emmerling F., Muller C. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. Issue 10-11. P. 1585–1594.

Новые жидкие электролиты с высокой ионной проводимостью

Петрова А.Л., Васильева А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: hudec2008@gmail.com

Рациональное использование энергетических ресурсов является средством снижения отрицательного воздействия деятельности человека на окружающую среду. В связи с этим обусловлен поиск наименее токсичных энергетических накопителей.

Основной проблемой, возникающей при функционировании таких накопителей, является взаимодействие электролита с электродами, которое может приводить к деструкции последних и короткому замыканию. С этой точки зрения вызывают интерес синтезированные нами полиоксометаллаты, состоящие из оксо-мостиковых переходных металлов в их самой высокой степени окисления с легированными ионами лантаноидов. Полученные соединения имеют состав $Li_{13}[LnTi_{0.5}W_{15}O_{54}]\cdot xH_2O$, где Ln = Sm, Eu, Ce.

Полиоксометаллаты являются многофункциональными материалами [1], а благодаря их уникальному сочетанию физико-химических свойств, в том числе высокой стабильности их окисленной и восстановленной форм и возможности многократного переноса электрона – эти свойства дают основания полагать, что данные соединения могут отлично подходить на роль электролитов в энергетических накопителях [2].

В рамках исследования изучено изменение свойств материалов при варьировании входящих в их состав элементов, выявлены наиболее стабильные образцы с наилучшими проводящими характеристиками.

Состав комплексов изучался методом рентгеновской флуоресценции и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Количество воды оценивается TGA. Исследование электрохимических свойств синтезированных материалов проведено методами циклической вольт-амперометрии и циклической потенциометрии.

Список литературы

[1] Dimitris E., Katsoulis A. // Chem. Rev. 1998. V. 98(1). P. 359-388.
[2] Wang X. // Solid State Ionics. 2003. V. 156(1-2). P. 71-78.

Кротонатоуранилаты щелочноземельных элементов

Пирожков П.А.[1], Савченков А.В.[1], Вологжанина А.В.[2], Зубавичус Я.В.[3], Дороватовский П.В.[3], Пушкин Д.В.[1], Сережкина Л.Б.[1], Сережкин В.Н.[1]
[1]*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
[3]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия*
E-mail: pavel.pirozhkov.00@mail.ru

Осуществлен синтез и изучена кристаллическая структура трех новых химических веществ: $[Mg(H_2O)_6][UO_2(C_3H_5COO)_3]_2\cdot H_2O$ (**I**), $\{Ca(H_2O)_3[UO_2(C_3H_5COO)_3]_2\}\cdot 1.5H_2O$ (**II**) и $\{Sr_2(H_2O)_4(C_3H_5COOH)_2[UO_2(C_3H_5COO)_3]_4\}\cdot 3.5H_2O$ (**III**). Соединение I кристаллизуется в триклинной сингонии с пр. гр. *P*-1 и параметрами элементарной ячейки: a = 10.395(8), b = 13.235(10), c = 16.361(13), α = 70.150(15), β = 71.692(19), γ = 85.405(15), Z = 2. Соединение II кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр. $P2_1/c$ и параметрами элементарной ячейки: a = 14.0298(6), b = 16.7600(7), c = 16.9066(8), β = 108.5780(10), Z = 4. Соединение III кристаллизуется в триклинной сингонии с пр. гр. *P*-1 и параметрами элементарной ячейки: a = 12.886(3), b = 15.798(3), c = 21.821(4), α = 107.69(3), β = 100.13(3), γ = 91.20(3), Z = 2.

Для синтеза монокристаллов I–III в качестве исходных реагентов были использованы UO_3 или $UO_2(C_3H_5COO)_2\cdot 2H_2O$, C_3H_5COOH и MCO_3 (где M = Mg, Ca, Sr). Из указанных веществ приготовлялись водно-ацетоновые растворы объемами не более 15 мл, в которых достигалось полное растворение реагентов при интенсивном перемешивании и нагревании. Полученные растворы оставляли для изотермического испарения при комнатной температуре.

Проведено ИК спектроскопическое исследование синтезированных соединений. В спектрах I–III присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям ионов уранила, кротонат-ионов и молекул воды.

Ионы уранила в I–III, как и во многих других карбоксилатных соединениях [1], образуют классические комплексные анионы состава $[UO_2L_3]^-$ (где *L* – карбоксилат-ион). Однако, в соединениях II и III указанные частицы объединяются в более крупные трехъядерные или шестиядерные кластеры. Координационные полиэдры атомов урана представляют собой гексагональные бипирамиды, в аксиальных положениях которых находятся атомы кислорода ионов уранила, а в экваториальных располагаются по три бидентатно координированных иона кротоновой кислоты.

Список литературы

[1] Loiseau T., Mihalcea I., Henry N., Volkringer C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 266–267. P. 69–109.

Кристаллизационная устойчивость стёкол системы GeS_x, легированной висмутом

Плехович А.Д., Балуева К.В., Суханов М.В., Кутьин А.М.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail:plehovich@gmail.com

Халькогенидные германийсодержащие стёкла, легированные висмутом, являются перспективными материалами для нелинейной оптики, технологии оптических волокон, оптоэлектроники и высококонтрастной фотолитографии благодаря ультраширокой полосе люминесценции. Такие материалы прозрачны в спектральном диапазоне от 0.6 до 8.0 мкм, имеют низкие энергии фононов, высокую растворимость в них редкоземельных элементов. Исследуемые стёкла системы Ge–S склонны к кристаллизации (см. рис. 1), и для вытяжки волоконных световодов необходимо соблюдение определённого температурно-временного режима. Нами методом динамической калориметрии изучены кинетические особенности кристаллизации образцов высокочистых стёкол, легированных висмутом.

Целью настоящей работы явилось исследование кристаллизационных процессов синтезированных высокочистых образцов стёкол системы GeS_x:nBi ($1.25 \le x \le 1.6$, n = 1 ат.%).

Применённая в работе методика [1] обработки пиков кристаллизации позволяет построить так называемую *TTT* диаграмму (рис. 2), с помощью которой осуществляется прогнозирование и управление процессами синтеза и вытяжки волокон. В представленной модели предложено аналитическое решение дифференциального уравнения полуэмпирической кинетической модели, т.е. найдена интегральная форма α(t, T) и произведён полный учёт неизотермичности ДСК измерений.

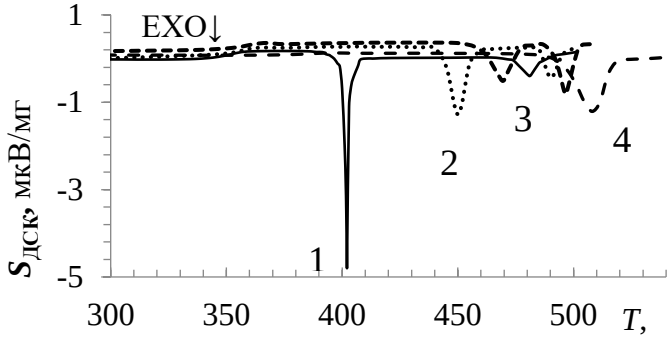


Рис. 1. Термограммы стёкол 1 - $GeS_{1.25}$+1Bi, 2 - $GeS_{1.35}$+1Bi, 3 - $GeS_{1.4}$+1Bi, 4 - $GeS_{1.6}$+1Bi при скорости нагревания 10 К/мин.

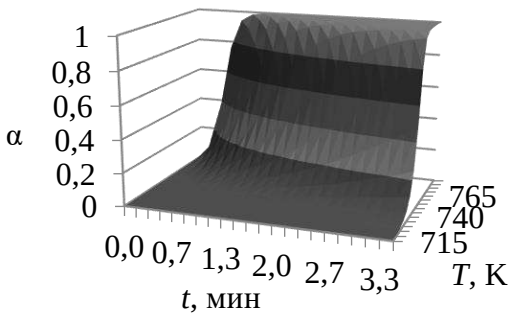


Рис. 2. Зависимость степени кристаллизации (фаза GeS_2) от температуры и времени стекла $GeS_{1.6}$ в области температур от 710 до 800 К.

Список литературы

[1] Кутьин А.М., Плехович А.Д., Сибиркин А.А. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 12. С. 1385–1392.

Протолитические и координационные равновесия образования моно- и гетеролигандных комплексонатов ванадила(IV) в водных растворах

Рябова А.А., Чернова С.П., Корнев В.И.
Удмуртский государственный университет,
Ижевск, Россия
E-mail: anechka006@mail.ru

Комплексоны и аминокислоты в виде частных реагентов и при совместном присутствии используются в качестве хелатирующих агентов в различных областях науки и техники. Ванадий(IV) образует различные комплексные соединения как с полиаминными комплексонами, так и с аминокислотами. Изучение комплексообразования в водных растворах ванадила с этилендиаминтетраукусуной кислотой (ЭДТА) и аминокислотами играет важную роль для теоретического установления химических процессов в моно- и гетеролигандных системах.

Целью данной работы являлось изучение взаимодействия ванадия(IV) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) и аминокислотами спектрофотометрическим методом.

Для исследования процесса комплексообразования применялся спектрофотометр СФ-2000, необходимое значение pH среды устанавливали с помощью иономера марки И-160МИ. В работе использовались растворы сульфата ванадила ($VOSO_4$), ЭДТА и аминокислот.

На первом этапе для установления факта образования комплекса сняты спектры поглощения раствора сульфата ванадила(IV), смеси сульфата ванадила(IV) и ЭДТА, смеси сульфата ванадила(IV) и аминокислоты, смеси сульфата ванадила(IV) с ЭДТА и аминокислотой при различных соотношениях в кюветах длиной 10 мм. На основании спектров сделан вывод о том, что в системах протекает процесс комплексообразования. Для дальнейшего исследования выбрана оптимальная длина волны 776 нм.

Для вычисления констант устойчивости комплексных соединений использовалась программа HypSpec и кривые зависимости оптической плотности от pH. В системе ванадил(IV)-ЭДТА обнаружены комплексы состава $[VOHEdta]^-$, $[VOEdta]^{2-}$, $[VOEdta(OH)]^{3-}$ и рассчитаны константы устойчивости (lgβ) данных комплексных соединений (21,06±0,10); (18,13±0,25); (6,74±0,25). Установлено, что двухкомпонентные системы ванадил(IV)-аминокислота и трехкомпонентные системы ванадил(IV)-ЭДТА-аминокислота при избытке аминокислоты, содержат комплексы состава $[VOL]^+$, $[VOLHEdta]^{2-}$ (L-аминокислота) соответственно. Для них также рассчитаны константы устойчивости, определены области pH существования. Кроме того, оценено влияние строения аминокислоты на устойчивость протонированных и средних комплексов.

Синтез и исследование тройных фосфатов тория со структурой монацита

Савушкин И.А., Лукоянов А.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: 38savushkin@gmail.com

Монацит является достаточно редким минералом и, как правило, встречается в виде примеси гранитных изверженных и гнейсовых метаморфических породах. Этот минерал склонен изовалентному и гетеровалентному изоморфизму, поэтому способен включать в свой состав различные редкоземельные и щелочноземельные элементы, а также актиноиды, которые могут замещать церий. Соединения со структурой монацита (рис. 1) обладают химической, термической и радиационной стабильностью, благодаря чему интересны в атомной отрасли. Разработка материалов для иммобилизации опасных отходов ядерных реакторов является актуальной задачей. Монациты подходят для её решения, и в состоянии обеспечивать защитный барьер от радиоактивных отходов в течение длительного времени.

В данной работе представлены результаты исследования соединений со структурой монацита с общей формулой $M^{II}LnTh(PO_4)_3$ (где M^{II} = Ca, Sr, Cd, Pb; Ln = La,Sm,).

Все представленные соединения были синтезированы твердофазным способом, путем отжига нитратов и дальнейшем спекании при температуре 1280°C. В качестве исходных реагентов использовали $Th(NO_3)_4{\cdot}5H_2O$, La_2O_3, Sm_2O_3, $(NH_4)_2HPO_4$ и $M^{II}(NO_3)_2$ (где M^{II}=Ca, Sr, Cd, Pb). Далее было проведено исследование методом порошковой рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD-6000) с последующей интерпретацией данных методом Ритвельда (рис.2), в результате чего были уточнены кристаллографические параметры и изучены особенности строения синтезированных соединений.

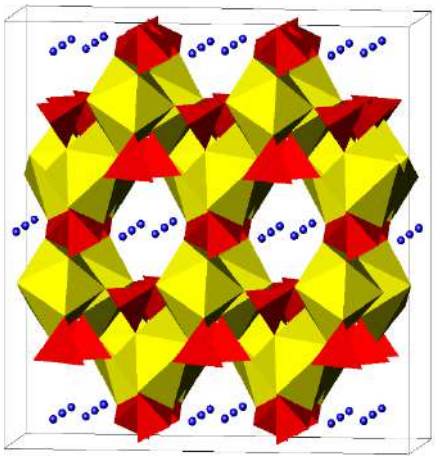


Рис. 1. Пример структуры монацита.

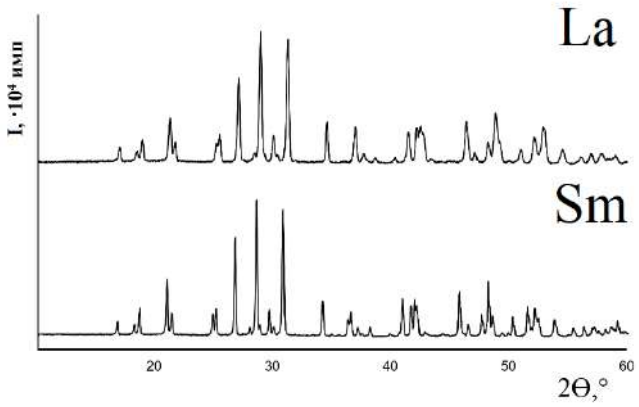


Рис. 2. Рентгенограммы соединений $CaLnTh(PO_4)_3$, где Ln - La, Sm.

Изучение сорбции индия фосфор- и азот-содержащими ионитами из сернокислых растворов

Свирский И.А., Смирнов А.Л., Рычков В.Н.
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: Svirskill.171993@gmail.com

Известно, что наличие в функциональных группировках ионитов фосфора и азота благоприятно для сорбционного извлечения индия из кислых растворов [1]. Предложено использовать фосфор и азотсодержащие неионогенный ионит марки Purolite D 6022, и два амфолита Lewatit TP-260 и Purolite MTS 9500.

Менее сказывается влияние кислотности раствора в статическом режиме сорбции (рис.1) на ионит с аминометилфосфоновой группировкой.

Сорбцию индия в динамических условиях проводили при концентрации кислоты 10 г/дм^3 H_2SO_4 и In-140 мг/дм^3 (рис.2). Результаты ПДОЕ для сорбентов Purolite D 6022, Lewatit TP-260, Purolite MTS 9500 составили соответственно 34,6; 36,8 и 30 мг/см^3. Амфолиты Lewatit TP-260 с аминометилфосфоновой и Purolite MTS 9500 с аминофосфоновой групировками представляют наибольшой интерес для изучения извлечения индия из слабо-сильнокислых сульфатных растворов.

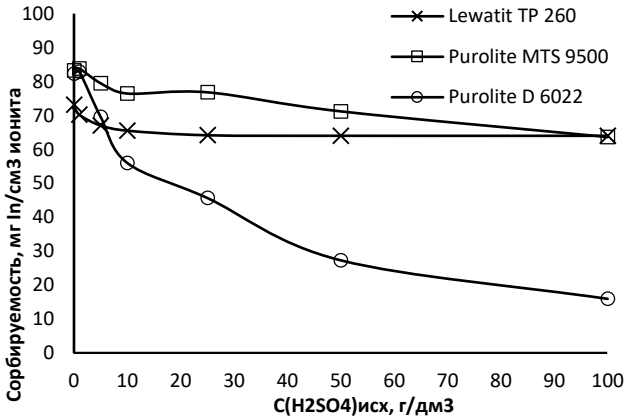


Рис. 1. Зависимость сорбируемости индия от концентрации серной кислоты в исходном растворе.

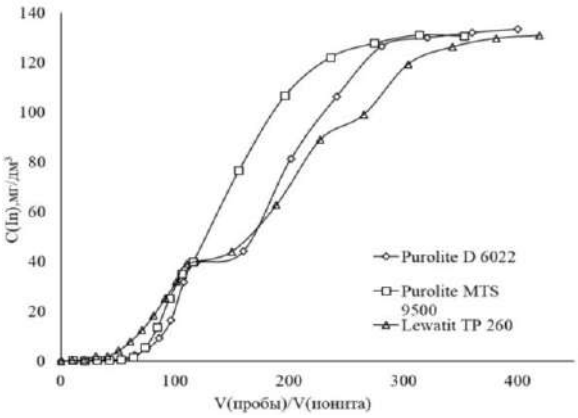


Рис. 2. Выходная кривая сорбции индия.

Список литературы

[1] Леканов Л.П. Исследование и разработка сорбционной технологии извлечения индия из растворов цинкового производства: дис. канд. техн.; Урал. политехн. ин-т им. С. М. Кирова. – Свердловск, 1977. 202 с.

Структура и тепловое расширение фосфатов $R_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ (R – Dy, Nd)

Седов В.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sedov.domasniy@yandex.ru

Изучение свойств и строения новых материалов является одной из основных задач современной химии. Необходимость усовершенствования приборов и аппаратов различных отраслей промышленности даёт огромный стимул для изучения характеристик новых химических соединений, обладающих уникальным набором свойств. Например, для продуктивного использования нового термически устойчивого соединения, необходим анализ его поведения в широком интервале температур. Тепловое расширение – одна из наиболее важных характеристик вещества, необходимая для применения материала в приборостроительной и машиностроительной промышленности.

Объектами исследования настоящей работы являются фосфаты состава $R_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ (R – Dy, Nd).

Синтез фосфатов проведен методом Печини, финальная температура отжига составила 670 °C. По данным порошковой рентгенографии (Shimadzu XRD-600) установлено, что изученные соединения относятся к структурному типу $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP). Анализ рентгенограмм в соответствии с законами погасания полученного набора рефлексов показал, что изученные соединения кристаллизуются в пр. гр. $R\bar{3}$.

Структурное исследование фосфатов $R_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ (R – Dy, Nd) проведено методом Ритвельда (табл. 1). Показано, что основу их кристаллических структур составляет каркас $\{[Ti_2(PO_4)_3]^-\}_{3\infty}$, а позиции в полостях частично заселены катионами лантаноида.

Таблица 1. Результаты уточнения структур фосфатов $R_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$.

R	Nd	Dy
Пр. гр., Z	$R\bar{3}$, 6	
Параметры ячейки (Å): *a* *c*	8.3127(5) 22.1959(9)	8.3570(7) 21.9823(14)
Факторы достоверности (%): R_{wp} R_p	4.06 3.10	3.13 2.34

Для оценки теплового расширения и деформации структуры при нагревании фосфаты $R_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ (R – Dy, Nd) исследованы методом терморентгенографии в интервале температур 25-200°C. Значения α_{av} позволяют отнести фосфат $Nd_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ ($4.9\cdot10^{-6}$ °C^{-1}) к среднерасширяющимся веществам, а фосфат $Dy_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ ($0.58\cdot10^{-6}$ °C^{-1}) – к веществам с низким тепловым расширением.

Синтез и исследование структуры тройного фосфата $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$

Седов В.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: airbox200@gmail.com

Двойные и тройные фосфаты каркасного строения с общей формулой $A_x^{II}B_y^{III}C_z^{IV}(PO_4)_3$ представляют интерес при разработке материалов с повышенной прочностью, стабильностью к термоударам, а также керамик с улучшенными служебными характеристиками.В основе данной работы лежит прогностический подход, согласно которому теоретическое моделирование состава соединения позволяет выявить практически значимые свойства до этапа синтеза, следовательно, становится возможным контролируемое изменение свойств веществ. В литературе известен двойной фосфат $Mn_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, структура которого расшифрована. В данной работе мы рассмотрели изменение структуры при внедрении железа в состав структуры.

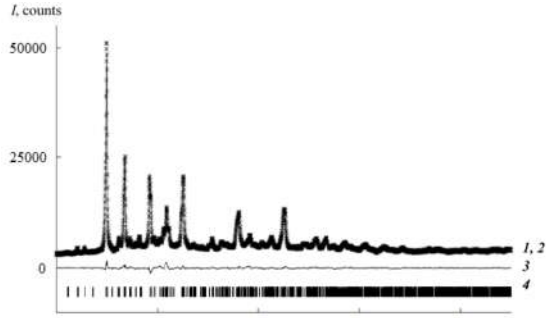


Рис. 1. Рентгенограммы $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$: 1 – экспериментальная, 2 – вычисленная, 3 – разностная, 4 – штрих-рентгенограмма.

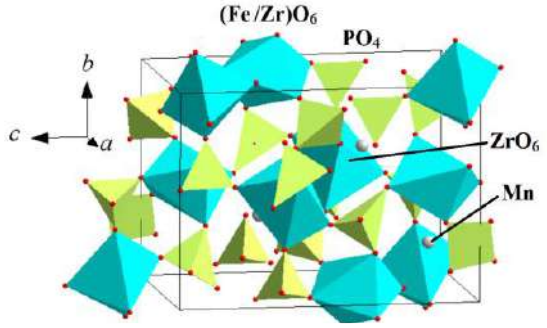


Рис. 2. Элементарная ячейка $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$.

Тройной фосфат $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$ синтезирован золь-гель методом при температуре 670°С и устойчив до температуры не менее 750°С. По результатам рентгенографических (рис. 1) и ИК-спектроскопических исследований указанное соединение кристаллизовалось в структурном типа вольфрамата скандия $Sc_2(WO_4)_3$ с примитивным центрированием элементарной ячейки (пр. гр. $P2_1/n$). По данным микрозондового анализа соединение было однофазным, а состав соответствовал теоретическому в пределах ошибки 2.5%. Для расшифровки структуры тройного фосфата были взяты координаты фосфата $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (пр. гр. $P2_1/n$). Полученные факторы R_{wp} и R_p составили 5.57 и 3.17% соответственно; показатель сходства с моделью S = 4.07. Структура $Mn_{0.65}Fe_{0.3}Zr_{1.7}(PO_4)_3$ представляет собой октаэдро-тетраэдрический каркас (рис. 2), в котором есть два типа октаэдров ZrO_6 и $(Fe|Zr)O_6$). «Фонарики» из 2-х октаэдров и 3 тетраэдров PO_4 образуют бесконечные колонки в 2-х непересекающихся направлениях. Mn^{2+} ионы частично занимают 4-координированные полости в структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-33-00248 мол_а.

Рентгенографические исследования бинарной системы $Bi_2Ca_8(PO_4)_6O_2$-$Bi_2Pb_8(PO_4)_6O_2$

Стасенко К.С., Буланов Е.Н., Князев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: Korshak.Ksenia@yandex.ru

Порошкообразные образцы соединений состава $Ca_{8-2x}Bi_2Pb_{2x}(PO_4)_6O_2$ (x = 0, 1, 2, 3, 4) получали методом реакции в твердой фазе. Стехиометрическая смесь реактивов (нитрат свинца, нитрат висмута, нитрат кальция, гидрофосфат аммония) после диспергирования в агатовой ступке помещалась в алундовый тигель и нагревание проводили по схеме 573 К (6 часов) → 873 К (12 часов) → 1223 К (24 часа). Соединения состава $Ca_2Bi_2Pb_6(PO_4)_6O_2$, $Ca_4Bi_2Pb_4(PO_4)_6O_2$, $Ca_6Bi_2Pb_2(PO_4)_6O_2$ получены и идентифицированы впервые.

Образец соединения состава $Bi_2Pb_8(PO_4)_6O_2$ при указанных условиях имеет дифрактограмму, существенно отличающуюся от других соединений ряда. Как следует из литературных данных данное соединение, несмотря на свою изоформульность, кристаллизуется в пространственной группе Pnma орторомбической сингонии, в связи с чем его дифракционная картина будет иной по сравнению с апатитами, кристаллизующимися в пространственной группе $P6_3/m$ гексагональной сингонии. Таким образом, наблюдается явление морфотропии – резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду химических соединений при сохранении количественного соотношения структурных единиц.

С целью обнаружения соотношения катионов (Ca^{2+}/Pb^{2+}), при котором происходит изменение структуры с гексагональной на орторомбическую были предприняты попытки синтеза соединений составов $Ca_{8-2x}Bi_2Pb_{2x}(PO_4)_6O_2$ при x = 3,25; 3,5; 3,75. Однако индивидуального вещества получить не удалось. Качественный и количественный фазовый анализ полученной смеси показал, что в данном случае процесс происходи с образованием смеси соединений $Bi_2Pb_4(PO_4)_6O_2$ и $Ca_2Bi_2Pb_6(PO_4)_6O_2$.

С целью определения особенностей кристаллического строения полученных веществ был проведен анализ их структуры методом Ритвельда на основе данных порошковой рентгенографии. В соединении $Ca_8Bi_2(PO_4)_6O_2$ ионы кальция и висмута распределены между двумя кристаллографическими позициями для катионов – 4f и 6h. Причем стоит отметить, что висмут находится в основном в позиции 6h, которая характеризуется меньшим координационным числам (7) по сравнению с позицией 4f (9), что для висмута более характерно. В то же время, внедрение атомов свинца в кристаллическую структуру приводит к тому, что висмут полностью локализуется только в позициях 6h.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60172 мол_а_дк.

Получение магнитных наноразмерных пленок феррита никеля

Стороженко В.Ю., Баян Е.М.
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: viktoriastorojenko@gmail.com

Ферриты металлов являются наиболее изученными материалами, которые выпускаются промышленностью для электромагнитных устройств. Существуют различные способы получения ферритов, но практически все имеют недостатки: использование высоких температур (оксидный метод), длительность процесса (метод химического соосаждения), дороговизна оборудования (гидротермальный метод) [1]. Одним из перспективных материалов является феррит никеля, имеющий структуру шпинели. Благодаря сочетанию высоких магнитных свойств и низкой электропроводности $NiFe_2O_4$ применяется в технике высоких частот, составляет основу магнитострикционных ферритовых материалов, используется в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике. В настоящее время актуальным является получение наноразмерных пленочных магнитных материалов, которые находят применение еще и в качестве чувствительных материалов для газовых сенсоров [2].

Целью данной работы было получение наноразмерных пленочных материалов феррита никеля из солей металлов органических кислот низкотемпературным пиролизом. Реакционную композицию, представляющую собой совместный раствор солей никеля и железа (III) органической кислоты в органическом растворителе, наносили на подготовленные подложки spin-coating методом. После нанесения раствора на подложку проводили сушку при температуре 120°С в течение 20 мин. При необходимости нанесения многослойных пленок эту операцию повторяли несколько раз. Термическую обработку образцов проводили на воздухе при нагревании со скоростью 10°С/мин, с выдержкой в течение 1 ч при заданной температуре (500-550°С). Охлаждение пленок до комнатной температуры проводили вместе с муфельной печью.

Рентгенофазовым анализом (дифрактометр ARLX'TRA, Thermo ARL), подтверждено, что полученные пленки имеют кристаллическую структуру шпинели, типичную для феррита никеля. Толщина пленок определена интерферометрически (интерферометр МИИ-4) и для одноразового нанесения составляет 60-100 нм в зависимости от условий получения: концентрации прекурсорных растворов, растворителя и пр. Описанный выше метод получения нано размерного феррита никеля является низкотемпературным, относительно быстрым и экономичным.

Список литературы

[1] Казин А.П., Румянцева М.Н. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 11. С. 1381-1386.
[2] Бусурин С.М., Цыганков П.А., Бусурина М.Л., Ковалев И.Д., Боярченко О.Д., Сачкова Н.В., Сычев А.Е. // Физическая химия. 2012. Т. 444. С. 396-401.

Влияние концентрации тория на сорбцию скандия из кислых растворов фосфорсодержащими ионитами

Суханова П.В., Титова С.М., Свирский И.А., Кириллов Е.В., Скрипченко С.Ю.
Уральский Федеральный Университет
им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: polina.sukhanova@inbox.ru

Скандий относят к рассеянным элементам - его собственные минералы встречаются крайне редко, целесообразно его извлечение из нетрадиционных источников, например, из возвратных растворов уранового производства [1]. Обычно извлечение скандия осуществляется с помощью ионного обмена. В значительной степени сорбцию скандия подавляет его химический аналог торий, присутствующий в технологических растворах, поэтому целью данной работы стало изучение сорбционных свойств ионитов по отношению к скандию в присутствии тория.

Сорбцию скандия вели фосфорсодержащими ионитами промышленных марок Tulsion CH 93, Purolite S 950, Purolite D 5041, Purolite S 957 в статическом режиме при соотношении фаз Т:Ж=1:500. Содержание скандия в исходном растворе составило 100 мг/дм^3, концентрацию тория варьировали в диапазоне (20-180) мг/дм^3, концентрация серной кислоты 5 г/дм^3.

Увеличение содержания тория в исходном растворе снижает сорбцию скандия в 1,5 - 2 раза для ионитов Tulsion CH 93, Purolite S 950, Purolite D 5041 (Рис. 1). Наилучшими сорбционными свойствами по отношению к скандию при данных условиях обладает катионит Purolite S 957. Для данного ионита сорбируемость скандия практически не изменяется.

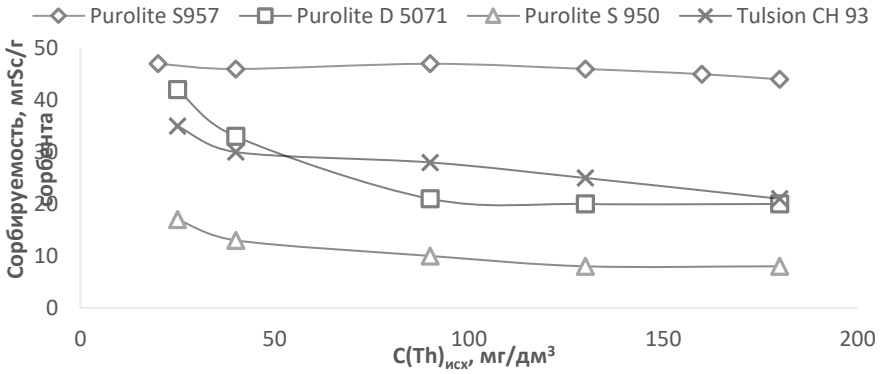


Рис. 1. Зависимость сорбции скандия от ионов тория в модельном растворе.

Список литературы

[1] Б. Г.Коршунов, А. М. Резник. Скандий. М.: Металлургия, 1987.

Изучение изобарной теплоёмкости фазы Диона – Якобсона $KCa_2NaNb_4O_{13}$

Сыров Е.В., Крашенинникова О.В., Терёшин А.И., Князев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: syrov_ev@mail.ru

Семейство фаз Диона – Якобсона является одним из трёх семейств соединений класса слоистых перовскитов. Химический состав данного семейства может быть описан общей формулой $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, где A' = Tl, Cs, Rb, K, Na, Li, NH_4; A = La, Ca, Sr, Ba, Na; B = Ti, Nb, Ta, Mn. Кристаллическая структура данных соединений представляет собой чередование n перовскитоподобных слоев октаэдров BO_6 с атомами A в кубооктаэдрических позициях, и слоев, состоящих из катионов A'. Несмотря на большое количество исследований, посвященных сегнетоэлектрическим, сверхпроводящим, фотокаталитическим и ионообменным свойствам фаз Диона – Якобсона, термодинамические свойства данных соединений практически не изучены.

Для определения термодинамических свойств изучаемого соединения методом адиабатической вакуумной калориметрии (БКТ-3) была изучена зависимость изобарной теплоемкости от температуры в интервале 7-344 K. В данном интервале температур теплоёмкость возрастает практически монотонно, что говорит об отсутствии фазовых переходов. Экспериментальные значения были описаны 5 полиномиальными уравнениями методом наименьших квадратов. Для расчёта стандартных термодинамических функций, данные от температуры начала измерений (7 K) были экстраполированы в 0 K с помощью функции Дебая. Расчёт функций $H°(T) - H°(0)$ и $S°(T) - S°(0)$ был произведен численным интегрированием функций $C_p° = f(T)$ и $C_p° = f(\ln(T))$, соответственно. Функция $G°(T) - H°(0)$ была рассчитана из значений стандартных энтропий и энтальпий при соответствующих температурах.

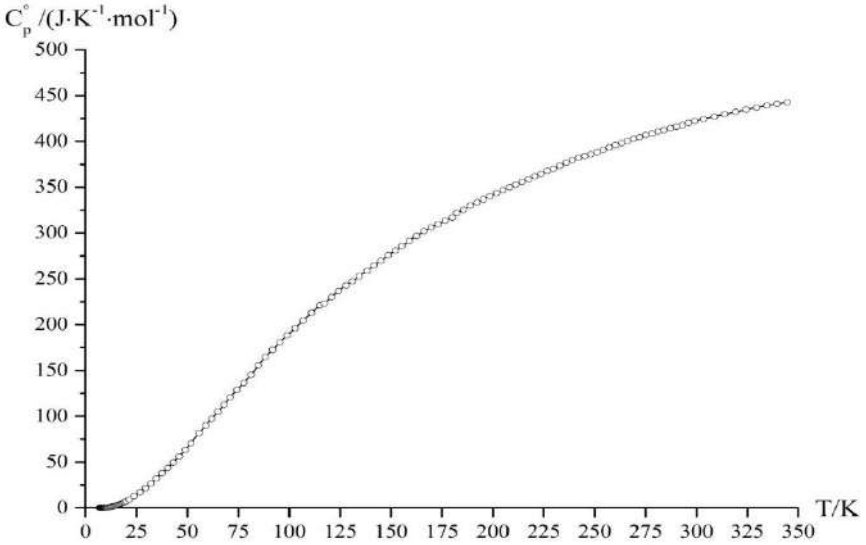


Рис. 1 Температурная зависимость изобарной теплоемкости соединения $KCa_2NaNb_4O_{13}$

Синтез и исследование физико-химических свойств арсенат-фосфатов циркония и щелочноземельных металлов

Шипилов А.С., Турманидзе Т.М.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: as-shipilov@yandex.ru
mailto:talinkaturmanidze@icloud.com

Минералоподобные соединения со структурами $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) и $Sc_2(WO_4)_3$ (SW) привлекают внимание исследователей благодаря таким свойствам, как высокая ионная проводимость, каталитическая активность и малое тепловое расширение. Исходя из литературных данных, большая часть исследований направлены на изучение строения и свойств сложных фосфатов с переменным катионным составом, в то время как исследованиям смешанных фосфатов посвящено малое количество работ, исключением являются силикофосфаты (NASICON).

Целью данной работы является синтез арсенат-фосфатов $M_{0.5}Zr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba), исследование теплового расширения и ионной проводимости. Для получения арсенат-фосфатов $M_{0.5}Zr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ использовали золь-гель метод. Образовавшиеся гели сушили при 90°C и подвергали термообработке при 600−900°C в течение 24 часов на каждой стадии. Поэтапный нагрев образцов чередовали с диспергированием для обеспечения гомогенизации образцов.

В рядах $M_{0.5}Zr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ (M = Ca, Sr, Ba) образовывались неограниченные твердые растворы ($0 < x < 3$) со структурой типа NZP. В системе с Mg индивидуальные соединения ($x = 0$ и 3) и непрерывный твердый раствор кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/n$ (структурный тип SW) при температуре синтеза 800°C и устойчивы до 850°C.

Тепловое расширение $M_{0.5}Zr_2(AsO_4)_3$ (M = Ca, Sr, Ba) изучено методом высокотемпературной рентгенографии в диапазоне температур от 20 до 800°C. У изученных арсенатов наблюдали увеличение параметров теплового расширения по сравнению с аналогичными фосфатами, что, по-видимому, связано с увеличением длин связей тетраэдрических атомов с кислородом, и, как следствие, их меньшей прочностью при термических деформациях кристаллической структуры. Полученные соединения по значениям средних линейных коэффициентов теплового расширения относятся к классу средне-расширяющихся веществ.

Ионная проводимость $Mg_{0.5}Zr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ измерена в интервале температур 740−950 K. Для образцов с $0 \le x \le 2$ проводимость близка к максимальной и при 900 K составила $(1\div3)\times10^{-5}$ См/см. Исследование ионной проводимости в данной системе показало, что замещение меньшего по размеру P^{5+} на более крупный As^{5+} приводит к уменьшению проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-12063.

Стеклообразование в системе TeO_2–ZnO–MoO_3–WO_3

Федотова И.Г., Замятин О.А., Замятина Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: irina.goreva89@mail.ru

Теллуритные стекла обладают рядом уникальных свойств, благодаря которым являются перспективным материалом для волоконной и нелинейной оптики. Получены и охарактеризованы свойства стекол достаточно большого числа двойных систем, среди которых особый интерес представляют стекла систем TeO_2−ZnO, TeO_2−MoO_3, TeO_2−WO_3 за счет их широкой области стеклообразования, высокой устойчивости к кристаллизации. Однако данные о существовании стекол в тройных и четверных системах состоящих из оксидов этих элементов в литературе отсутствуют. Поиск и исследование новых стеклообразующих систем является одной из важных задач оптического материаловедения, которая направлена на расширение перечня материалов пригодных для применения в различных отраслях оптики.

Целью настоящего исследования являлось установление границы области стеклообразования в четверной системе TeO_2 – ZnO – MoO_3 – WO_3 и установление природы твердых фаз, образующихся в шихте в ходе нагревания.

Для определения границ области стеклообразования смеси оксидов теллура, цинка, молибдена и вольфрама различных составов подвергали гомогенизирующему плавлению при температуре 850 − 1000 °С. После чего полученный расплав быстро охлаждали до комнатной температуры путем контакта с массивными металлическими пластинами. Природу стеклообразного образца подтверждали методом рентгенофазового анализа. Найдено, что введение в тройную систему TeO_2 – ZnO – MoO_3 четвертого компонента WO_3 сужает область стеклования, вызывая кристаллизацию.

Методом рентгенофазового анализа исследована природа кристаллических фаз, образующихся в шихте в ходе нагревании от 300 °С до начала плавления. Установлено, что при нагревании шихты выше 400 °С происходит формирование фаз сложных оксидов, что свидетельствует о протекании в шихте химических взаимодействий.

Синтез и строение комплекса метакрилата уранила с диэтилацетамидом

Шимин Н.А.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

Синтез комплексов уранила, содержащих в качестве лигандов метакрилат-ионы, затруднен предрасположенностью метакриловой кислоты к быстрой и необратимой фотохимической полимеризации, проявляющейся в помутнении водного раствора и последующем образовании гелеобразного продукта, а также усиливающейся в присутствия в растворе катиона UO_2^{2+} [1]. Поэтому синтез проводился в сосудах, окрашенных в темный цвет. Навеску оксида урана(VI) растворяли в водном растворе метакриловой кислоты, куда затем присыпали навеску диэтилацетамида. Исходные мольные соотношения веществ UO_3 : $CH_2C(CH_3)COOH$: $CH_3CON(C_2H_5)_2$ составляли 1 : 10 : 5. Полученный раствор оставляли в затемненном месте для изотермического испарения. Через 3-5 дней из раствора выделялись желтые кристаллы состава $UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_2(CH_3CON(C_2H_5)_2)$ (**I**).

Координационные числа атомов рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [2]. Типы координации лигандов и кристаллохимическая формула указаны в соответствии с [3]. Рентгеноструктурное исследование I показало, что координационный полиэдр атома урана имеет вид пентагональной бипирамиды UO_7, где в аксиальных позициях находятся атомы кислорода практически линейной ($\angle OUO=179.2(5)^o$) уранильной группировки, а в экваториальной плоскости пять атомов кислорода, четыре из которых принадлежат трем метакрилат-ионам, а пятый – молекуле диэтилацетамида. Один из метакрилат-ионов в координационной сфере U(VI) бидентатно-циклическим (координационный тип B^{01}), а два других с типом координации B^2, выполняя мостиковую функцию, координируют сразу по два атома урана, связывая их в двухъядерный островной комплекс. Основными структурными единицами кристаллов являются димеры состава $UO_2(CH_2C(CH_3)COO)_2(CH_3CON(C_2H_5)_2)$ с кристаллохимической формулой $AB^{01}B^2M^1$, где $A = UO_2^{2+}$, B^{01} и $B^2 = CH_2C(CH_3)COO^-$, $M^1 = CH_3CON(C_2H_5)_2$.

Проведено ИК спектроскопическое исследование, результаты которого согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по проекту 4.5037.2017/8.9. Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Список литературы

[1] White R.B., Melvill H.W., // J. Soc. Dyers Colourists. 1949. V. 65. № 12. P. 703-705.
[2] Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036-2077.
[3] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V, Serezhkina L.B. et al. // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45-53.

Синтез и исследование алюмосиликатных матриц, перспективных для иммобилизации радионуклида цезия

Шичалин О.О.[1,2], Папынов Е.К. [1,2], Тананаев И.Г.-[1,2]
[1]*Инстиут химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*
[2]*Дальневосточный федеральный унивеситет, Владивосток, Россия*
E-mail: oleg_shich@mail.ru

Твердотельные матрицы на основе керамики и стеклокерамики перспективны для иммобилизации радионуклидов в случае отверждения радиоактивных отходов при их концентрировании и фракционировании, а также при изготовлении матриц-носителей радионуклидов в производстве радиоизотопной продукции [1]. Качество матриц регламентируется жесткими требованиями радиационной безопасности и может быть достигнуто за счет применения новых технологий их синтеза. В работе проведена оценка возможностей перспективной технологии искрового плазменного синтеза (ИПС) для создания высокоплотных керамических и стеклокерамических матриц радионуклидного наполнения на основе цеолитов различного типа: природные со смешанным составом минеральных фаз (клиноптилолит, морденит, гейландит), искусственные структурного типа (NaA, NaY, NaX), а также их синтетические формы (требуемого соотношения SiO_2/Al_2O_3), в том числе содержащие адсорбированные имитаторы радионуклидов цезия. Выявлены технологические условия аморфизации минеральных кристаллических фаз природных цеолитов, а также трансформации искусственных и направленно синтезированных цеолитов в керамику на основе поллуцита ($CsAlSi_2O_6$). Установлена кинетика уплотнения исследуемых дисперсных цеолитов в зависимости от режимов ИПС – консолидации. Изучены структурные характеристики цеолитов (БЭТ). Определена гидролитическая устойчивость и оценены иммобилизационные свойства матриц по отношению к диффузионной миграции радиоимитатора ^{137}Cs в раствор. Описаны ранее не известные оптимальные технологические режимы ИПС консолидации дисперсных цеолитов для получения высококачественных керамических и стеклокерамических матриц высокой $\rho_{теор}$ (~98,5–99,8 %), механической прочности при сжатии (~500-600 МПа), содержащие до 28 масс.% цезия с низкими скоростями их выщелачивания ($<10^{-5}$–10^{-6} г/см^2·сут). Разработан технологический способ получения керамического сердечника, содержащего имитатор радиоцезия, предназначенный в качестве конструкционной основы источника ионизирующего излучения (ИИИ). Предложен прототип изделия ИИИ-закрытого типа.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-20097).

Список литературы

[1] Папынов Е.К., Шичалин О.О. и др. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 1-2. С. 38-48.

Уменьшение зольности ацетиленовой сажи флотацией

Сабиров Б.Т., Эркабаев Ф.И., Таиров С.С.
Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан
erkabaevf@rambler.ru

В современных экономических условиях залогом успешного функционирования всех отраслей промышленности и машиностроения является выпуск качественной импортозамещающей готовой продукции. В частности, ацетиленовая сажа, производящаяся в Наваиского ГМК наряду с очень мелкой дисперсностью, имеет зольность до 30%. Актуальной проблемой является уменьшение зольности сажи, для более широкого применения ее в промышленности.

Нами изучены методы уменьшения зольности ацетиленовой сажи. Проводили опыты по флотационной очистке сажи для уменьшения ее зольности. Другие методы переработки отличаются тем, что являются малой эффективностью, большой энергоёмкостью и потерей части продукта.

За последнее время в мире было предложено большое количество реагентов для процесса флотации, являющихся, в основном, отходами и побочными продуктами нефтеперерабатывающей промышленности и предприятий оргсинтеза. Значительное внимание при подборе новых реагентов уделяется их стоимости, экологической безопасности и эффективности действия при флотации. Для процесса флотации сажи в настоящей работе пользовались в качестве пенообразователя ПТ-1 и керосином, результаты опытов приведены в таблице.

Таблица

Флотореагент керосин, в %	0	0,3	0,5	1,0	Вторичная флотация	0	0,3	0,4	0,5
Зольность сажи	30	27	21	12	Зольность сажи	12	10	7	6

В результате очистки сажи флотационным методом в определенных условиях ее зольность уменьшилась от 30 до 6%.

СЕКЦИЯ 3

Аналитическая химия и экология

Chiral voltammetric sensor for recognition and determination of tyrosine enantiomers

Dubrovsky D.I., Zilberg R.A., Kabirova L.R., Nikonova N.A.
Bashkir State University, Ufa, Russia
E-mail: du315@mail.ru

Tyrosine is an aromatic alpha amino acid that exists in two optically isomeric forms-L and D and racemate (DL).L-enantiomer accelerates the synthesis of thyroid hormones and adrenaline, stimulates fat burning, regulates metabolic processes in the body and improves brain activity. The development of methods for its determination is relevant today because tyrosine performs such vital functions. Methods of spectrophotometry, fluorometry, HPLC, gas and liquid chromatography in combination with mass spectrometry, capillary electrophoresis involve the use of expensive reagents and equipment, long sample preparation, careful cleaning of samples and highly-qualified staff, so many researchers choose electrochemical methods which allow quickly and simply determine the tyrosine enantiomers.

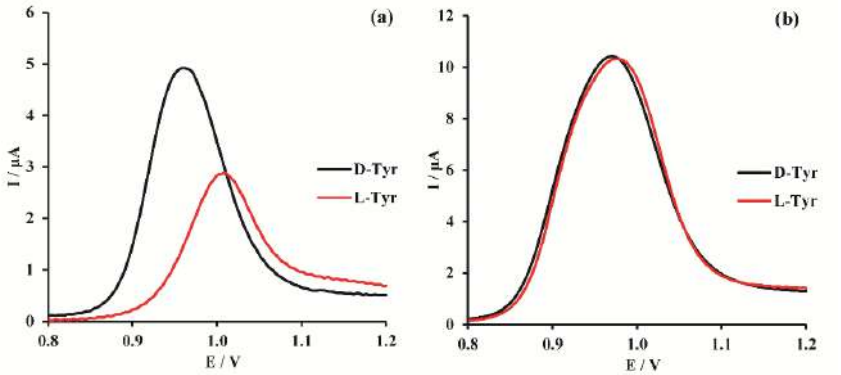


Fig. 1. DPVs of 1.0 mM solutions of D- and L-Tyr enantiomers in Britton-Robinson buffer solution of pH 2.10 on the GPE modified by CA (a) and the bare GPE (b) at a scan rate of 20 mVs-1.

In this work the voltammetric sensor based on graphitized carbon black paste electrode modified by self-assembled supramolecules of cyanuric acid was proposed for determination of tyrosine enantiomers. It was possible to reliably recognize of tyrosine enantiomers using chemometric processing of voltammograms. The experiments were carried out in an acidic medium at pH equal to 2. The limit of detection of tyrosine enantiomers with using the proposed sensor was 2 μM. The sensor has been successfully tested for analysis of urine, blood plasma and drugs containing tyrosine enantiomers.

This work was performed under the support of the Russian Science Foundation: grant № 16-13-10257.

Voltammetric sensors for atenolol enantiomers recognition and determination

Kabirova L.R., Kosihina Y.K., Ganieva L.R., Zilberg R.A.
Bashkir State University, Ufa, Russia
E-mail: Kabirova.lian@yandex.ru

Racemates are often used as medicinal agents, and the experience of their use revealed the organism's chiral selectivity. Its different or variable responses to different enantiomers are noted. There are potential advantages of individual enantiomers over racemates, such as simplified pharmacokinetic profile, the possibility of improving the therapeutic index, a selective and less complex pharmacodynamic profile and the blocking opportunities for complex drug interactions. In clinical trials of the selective β1-adrenergic receptor blocker atenolol it has been clearly shown that S - enantiomer blocks these receptors without participation from side R – atenolol. The presence of R - enantiomer in a racemate can cause side effects. The choice of this analyte is associated with the clinical significance of atenolol and the need to develop a simple and sensitive method for its determination in commercial and clinical samples. It was found that only a few works were devoted to the creation of chiral voltammetric sensors for atenolol enantiomers recognition, which were based on the use of molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensor.

In this work, sensors based on glassy carbon electrodes (GCE) modified by the polyelectrolyte complex of chitosan and chitosan succinamide with the addition of cyclodextrins (CS, SCS, CD) were developed for recognition and determination of ATN enantiomers. The analytical signals of the ATN enantiomers on GCE modified by CS-SCS differ slightly from each other, whereas on CD-modified composite electrodes, these differences are more noticeable. This is due to the fact that CDs can form complexes with ATN. According to molecular docking simulation data in combination with the experimental results of atenolol chiral separation by capillary electrophoresis the differences between the electrochemical characteristics of enantiomers were mainly explained by differences in binding free energies between R- and S-enantiomers of atenolol and CDs as the chiral selectors. In this case, the hydrophobic interaction between the phenyl group and the cyclodextrin cavity contributes to the formation of stable host-guest complexes, and the differences in the free energies of the hydrogen bonds increase the chiral discrimination of the atenolol enantiomers. Although the chiral properties of CS-SCS films can also affect the potentials of peaks and currents on voltammograms.

The obtained data can find wide practical application in pharmaceutical analysis for the development of enantiopure preparations and their quality control, the assessment of compliance with original drugs and applicable regulatory requirements, the determination of the presence of counterfeit pharmaceuticals.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 16-13-10257).

Voltammetric behavior of the atenolol enantiomers on electrodes, modified by composites of chitosan, succinamide chitosan and cyclodextrins

Kosihina Y.K., Kabirova L.R., Zilberg R.A.
Bashkir State University, Ufa, Russia
E-mail: y.kosihina96@list.ru

Voltammetric method is applicable for a wide range of clinical and pharmacological groups and drugs. Most often, the active substance in the drug is organic compounds. There are hydroxide-, amino-, nitro- functional groups in molecules of this compounds. Therefore, analytical signal of voltammetric determination will be directly related to the oxidation-reduction of these functional groups. Racemate is a mixture of enantiomers and it is often used as medicinal agents. This does not cause any complications in many instances, but it is possible when one of the isomers is an undesirable component. S-enantiomer has pronounced pharmacological properties, unlike R-enantiomer.

The research of this work was focused on studying the voltammetric behavior of atenolol enantiomers. Atenolol was oxidized with the transfer of two electrons in the range of working potentials from 0.8 to 1.6 V at a sweep rate of 100 mV/s. The glassy carbon electrode (GCE) modified by composites of chitosan (CS), succinamide chitosan (SCS) and cyclodextrins (CD) was used as a working electrode. Platinum wire and silver chloride electrode (Ag/AgCl (3.5 M KCl)) were used as an auxiliary electrode and a reference electrode respectively. Atenolol enantiomers in borate buffer solution (pH of 9.18) were irreversibly oxidized with the formation of the respective peaks on GCE modified by composites of CS-SCS-CD. The peaks were most distinguished for GCE modified by CS-SCS-β-CD.

Thus, the high enantioselectivity of chitosan and it’s composites with other modifiers makes it possible to use them as voltammetric sensors for the recognition of enantiomers of medicinal compounds.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 16-13-10257).

Three electrode sensory system based on polyelectrolyte complex of chitosan and cyclodextrins for solving recognition problems

Kosihina Y.K., Kabirova L.R., Zilberg R.A.
Bashkir State University, Ufa, Russia
E-mail: y.kosihina96@list.ru

Multisensory systems («electronic tongues») are used to determine the enantiomers in pharmaceutical formulations. Each sensor in such systems is sensitive to all recognized components, and the sensitivity and selectivity of the reaction to the same component (enantiomer) for different sensors are different (cross - sensitivity). Many (or all) components can be recognized simultaneously through a given nonlinear multiparameter function obtained by chemometric processing of voltammograms for solutions of different but well-known compositions using a multisensory system. To increase the probability of recognition, arrays of experimental data containing instantaneous currents at different potentials are obtained by registering voltammograms on several electrodes. The signals of such electrodes are not connected with each other and do not have a mutual influence on the parameters of selectivity and sensitivity of the determination of individual components.

Three electrode sensory system based on polyelectrolyte complex of chitosan (PEC) and α,β,γ-cyclodextrins (CD) was used to solve classification (recognition) problems. Atenolol (R and S-enantiomers) was used as an analyte. The electrochemical characteristics of voltammograms on the proposed above electrodes differed from each other, but did not allow reliable recognition of atenolol enantiomers (ATN) using only one electrode. In this case, an array of experimental data (instantaneous current values) obtained during the registration of voltammograms on three indicator electrodes was chemometrically processed. The clusters of voltammograms on the score plot of principal component analysis (PCA) did not intersect with each other and it was possible to increase the share of the explained dispersion to 65 %.

Thus, in the development of new multisensory systems and the study of the entire field of voltammetric data, it is useful to start processing data using exploratory analysis methods, which allows to get an initial idea of the data structure, the features of the measurement results, to determine the possible emissions, groups of samples similar in composition, the signal responses to assess the presence of correlation. The principal component analysis is the most successful for this purpose.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 16-13-10257).

Selective voltammetric sensors based on composites of chitosan polyelectrolyte complexes with cyclodextrins for the recognition and determination of methionine enantiomers

Nikonova N.A., Zilberg R.A., Kabirova L.R., Dubrovsky D.I.
Bashkir State University, Ufa, Russia
E-mail: nadya.nikonova.1996@mail.ru

Methionine is a 2-amino-4-methylthiophenol acid. It is an essential amino acid in the human body. Methionine is involved in the biosynthesis and metabolic fate of sulfur-containing amino acids. It has an effect on the production of adrenaline and creatine, and activates some vitamins (vitamin B_{12}, folic and ascorbic acid) and enzymes.This amino acid exists in the form of two enantiomers, which have different effects on the human body. L-methionine is biologically active, in some cases D-methionine gives rise an auxiliary effects.

Thus, the problem of recognition and determination of enantiomers of biologically active substances in the racemic mixture is an actual in the analytical chemistry. At this time, there are many different methods for solving these problems, for example, capillary electrophoresis, chromatography with mass spectrometric detection, voltammetry, polarimetry, etc. We have chosen the voltammetry method because it is high-sensitive, relative simplicity of operation, rapid of determination and selectivity of the method. Development of electrochemical sensors capable of recognizing and determining individual groups of enantiomers are carried out with using this method.

In this work, the analytical capabilities of voltammetric sensors on composites of chitosan polyelectrolyte complexes with cyclodextrins (α -, β -, γ-CD) for the determination and recognition of methionine enantiomers were studied. We have shown that these sensors can detect and recognize the enantiomers of methionine in model solutions and biological samples, such as urine and plasma of human blood. Chemometric processing was used to determine the possibility of using these sensors to solve the problems of identification of drugs containing original or counterfeit methionine.

This work was performed under the support of the Russian Science Foundation: grant № 16-13-10257.

Impedancemetric sensor for the chiral recognition of tyrosine enantiomers

Nikonova N.A., Zilberg R.A., Galieva K.A., Dubrovsky D.I.
Bashkir State University, Ufa, Russia
E-mail: nadya.nikonova.1996@mail.ru

The impedance spectroscopy is a high-sensitive method for research of the electrical properties of substances and phase boundaries at the electrode surface. The advantage of this method lies in the fact that it provides greater accuracy for a wide range of frequencies of the acting signal. Moreover, it gives extensive information about the kinetics of electrochemical processes and properties of the surface of investigated sample.

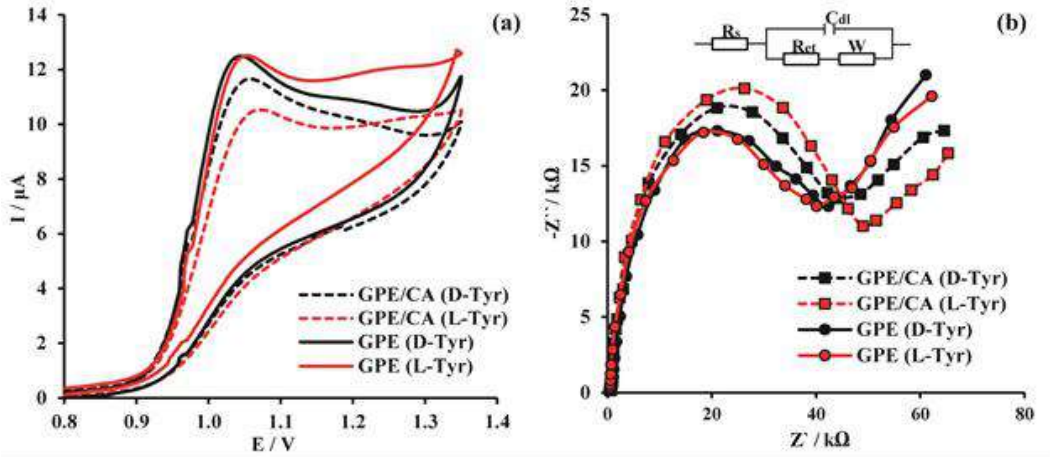


Fig. 1. (a) Cyclicvoltammograms of 1.0 mM solutions of D- and L-Tyr enantiomers in Britton-Robinson buffer solution of pH 2.10 on bare graphitized carbon black paste electrode (GPE) and GPE modified by cyanuric acidat 100 mVs−1. (b) Nyquist plots and equivalent circuit in 1.0 mM solutions of D- and L-Tyr enantiomers. Inset: the equivalent circuit used to model impedance data.

In this work was shown the possibility of using impedance spectroscopy to solve the problems of recognition of tyrosine enantiomers on graphitized carbon black paste electrode modified by self-assembled supramolecules of cyanuric acid. The conditions for registration of impedance spectra and equivalent electrical circuit were selected and the technique of regeneration proposed sensor was optimized.

This work was performed under the support of the Russian Science Foundation: grant № 16-13-10257.

A novel solid-phase extraction technique into deep eutectic solvents (DES) for HPLC-FLD determination of fluoroquinolones in meat

Stepanova K.A.
Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia
E-mail: kiwi_k@bk.ru

Nowadays consumers pay special attention to the quality of food products, therefore it is important to control the content contaminants of different nature in it. One of the main problems in this issue is the presence of antibiotics in meat since they cause toxic effect, allergic reactions to the consumers and induce the drug resistant pathogens. Fluoroquinolones (FQs) are a class of antibiotics which are widely used for both the prevention and treatment of various diseases in animal husbandry. The excessive use of FQs can result in the presence of antibiotics residue in animal tissue and finally in the meat products. Therefore, the antibiotic residue monitoring in food is an important challenge of analytical chemistry.

In the current study, a novel solid-phase extraction technique into deep eutectic solvents (DES) has been developed, which allows to carry out the extraction and preconcentration of target analytes without using of sophisticated equipment. The new approach involves heating and mixing the sample with a dry salt that has a salting out effect. Then an organic solvent was added, heated and mixed and, thus, the synthesis of DES in situ occurred. After that the obtained solution was analyzed by HPLC-FLD. This method can be characterized as sensitive, simple and low cost, in which effective concentration occurs and the use of a toxic extractant is reduced.

The proposed method was successfully applied to the HPLC-FLD determination of fluoroquinolones in meat and chicken.

Establishment of new techniques for quantification and structural qualification of natural lipid products (sphingolipids) in various plant species

Steshin M.O.[1,2], Ishikawa T.[3], Kawai-Yamada M.[3]
[1]*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia*
[2]*Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia*
[3]*Saitama University, Saitama, Japan*
E-mail: maksimka_tan@yahoo.com

Sphingolipids are membrane lipids in eukaryotic cells and are characterized by a molecular skeleton: a long-chain base (LCB) that is associated with a fatty acid (FA). The main representatives of plant sphingolipids are: ceramide (Cer), glycosylceramide (GlcCer) and glycosylinositolphosphoceramide (GIPC). In plants, free sphingoid bases are biologically active compounds that can play regulatory and signaling roles in the interaction of plants and pathogens. Besides, their structural roles, sphingolipids are bioactive and participate in an array of processes and environmental responses such as programmed cell death, pathogen-induced hypersensitive response, ABA-dependent guard cell closure, host –pathogen interactions, and low-temperature signal transduction [1].

At present, high performance liquid chromatography with mass spectrometric detection (LC-MS/MS) is used for the qualitative and quantitative analysis of sphingolipids in plants. Since some sphingoid bases have cis- and trans- isomers that are indistinguishable when analyzed using simple LC-MS/MS methods, it is necessary to develop a method for their separate determination.

When analyzed by LCMS-8030, chromatographic separation of the sample components was achieved on a COSMOSIL Cholester column using methanol-acetonitrile as the mobile phase. The cis- and trans- isomers are separated, but the resolution of the device decreases, besides some sphingolipids (GIPC) are poorly soluble in acetonitrile. In this regard, it is necessary to select the optimal composition of the mobile phase. For this, the obtained samples were analyzed by LCMS-8030 using the mobile phase MeOH-iPrOH-AcN, with different acetonitrile concentrations: 0, 10, 20, 30, 40%. For this purpose, samples with different concentrations of cis- and trans- isomers were investigated. The plant leaves were dried and ground up in the presence of a methanol-n-butanol solution. The resulting mixture was heated, and KOH and HCl solutions were sequentially added to extract sphingolipids. When analyzed using the MeOH-iPrOH mobile phase containing 30% acetonitrile, cis- and trans- isomers are separated and GIPC does not sediment.

Thus, a method of separation and identification of the main plant sphingolipids was developed, combining the speed of analysis and high resolution.

References

[1] Markham J.E., Lynch D.V., Napier J.A., Dunn T.M. et al. Plant sphingolipids: function follows form // Current Opinion in Plant Biology. 2013. V. 16. P. 350-357.

Определение меди в реакции каталитического окисления тиосульфат-иона железом (III)

Агеенко Е.И., Працкова С.Е.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: ag-40@mail.ru

Большой интерес, проявляемый к определению меди и ее соединений в объектах окружающей среды, обусловлен токсичными свойствами при сравнительно низких концентрациях. ПДК меди в питьевых водах составляет 1 мкг/см^3, а в водных объектах для рыбохозяйственных целей 0,005 мкг/см^3 [1].

Цель работы состоит в разработке методики кинетического метода определения меди (II) в реакции каталитического окисления тиосульфат-иона железом (III)**.**

Существует большое разнообразие методов определения меди (II). К наиболее значим можно отнести гравиметрические, спектрофотометрические, люминесцентные, экстракционные и кинетические методы. Для определения микроколичеств меди кинетическим методом, как правило, применяют катализируемую медью окислительно-восстановительную реакцию.

Реакция между ионами железа (III) и тиосульфата, катализируемая солями меди (II), протекает по уравнению: $2\,S_2O_3^{2-} + 2\,Fe^{3+} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,Fe^{2+}$. Каталитическое действие на реакцию оказывает тиосульфатный комплекс меди (II) [2]: $Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} \rightarrow Cu(S_2O_3)_2^{2-}$. Для контроля изменения концентрации железа (III) вводится избыток роданид-ионов, которые образуют с ним яркоокрашенный комплекс: $Fe^{3+} + 6\,SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}$. Для определения скорости реакции измеряется оптическая плотность при выбранной длине волны через равные промежутки времени. Концентрация меди (II) в анализируемой пробе определяется методом тангенсов.

Достоинством выбранной методики является доступность используемых реактивов. Общей чертой всех кинетических методов анализа является высокая чувствительность и селективность. В настоящее время подобраны оптимальные условия определения меди (II) в диапазоне концентраций от 0,2 до 2,0 мкг/см^3.

Список литературы

[1] СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения.

[2] Кинетика и механизм окисления тиосульфата железом (III) / И.Е.Калиниченко, Е.П. Родина, В.В. Трачевский //Журнал общей химии. 1997. Т.67. №1. С. 47-50.

Исследование спектров ионной подвижности азотсодержащих гетероциклов на ионно-дрейфовом детекторе «Кербер»

Александрова Д.А.[1], Баберкина Е.П.[1], Гришин С.С.[1], Гущина А.А.[1], Курбанова Д.М.[1], Трефилова В.В.[1], Коваленко А.Е.[1], Шалтаева Ю.Р.[2], Беляков В.В.[2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия*
Email: dasha-25.2012@yandex.ru

Исследована динамика изменения сигналов, регистрируемых в спектрах ионной подвижности (СИП) для незамещенных имидазола, пиразола, пиридина и 1,2,4-триазола [1].

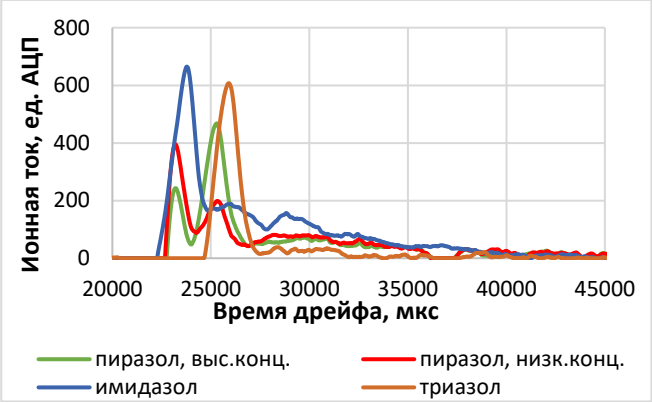


Рис. 1. График зависимости ионного тока от времени дрейфа для пиразола, имидазола и триазола.

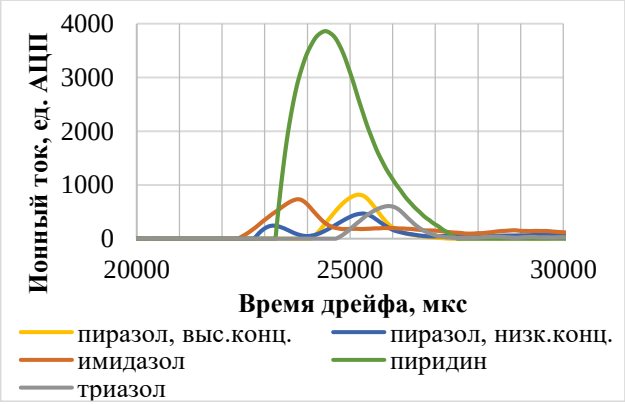


Рис. 2. График зависимости ионного тока от времени дрейфа для азотсодержащих гетероциклов.

В спектрах пиразола, имидазола и пиридина наблюдается сигнал в области 23300-24000 мкс, отнесенный к протонированному по пиридиновому азоту гетероциклу. В спектрах ионной подвижности пиразола присутствуют два основных сигнала, отнесенные к протонированной мономерной и димерной формам. В спектре имидазола сигнал, соответствующий димерной форме, не зарегистрирован (рис. 1,2).

В спектре пиразола и 1,2,4-триазола зафиксировано время дрейфа устойчивой димерной формы в области 25000-26000 мкс. В спектре 1,2,4-триазола отсутствует сигнал протонированной мономерной формы (рис. 1,2).

Определено значение времени дрейфа катионов пиридиниевого типа в интервале 23300-24000 мкс и показано, что для моноциклических гетероциклов это значение постоянно и может служить идентификационным сигналом.

Список литературы

[1] Eiceman G. A., Kapras Z., Hill H. H. Jr. Ion Mobility Spectrometry. 3rd ed. USA, FL: Taylor&Francis, Boca Raton, CRC Press, 2014. 444 p.

Применение метода масс-спектрометрии с тлеющим разрядом для анализа никелевых сплавов

Алексеев А.В., Якимович П.В.
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия
E-mail: kvark-87@mail.ru

В настоящее время никелевые сплавы широко применяются в современной авиационной промышленности и двигателестроении, из них изготавливаются ответственные детали, испытывающие во время своей работы огромные тепловые и силовые нагрузки. В связи с этим к данным сплавам предъявляются повышенные требования по химическому составу, в особенности к содержанию микропримесей. Присутствие микропримесей приводит к резкому ухудшению механических свойств сплавов, таких как длительная прочность, пластичность, напряжение сдвига, текучесть и др.

Одним из наиболее часто используемых методов определения микропримесей в сплавах является масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), позволяющая одновременно определять множество элементов. Вместе с тем, данный метод имеет и серьезные недостатки – наличие спектральных и неспектральных интерференций, длительная пробоподготовка с разбавлением образца. Этих недостатков лишен метод масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией в тлеющем разряде (GD-MS). Метод GD-MS основан на распылении материала образца в источнике Гримма, где происходит ионизация пробы в плазме тлеющего разряда с последующим разделением ионов в масс-анализаторе с двойной фокусировкой (магнитной и электростатической) и регистрацией на детекторе. Благодаря тлеющему разряду время пробоподготовки сокращается в разы, а масс-анализатор с двойной фокусировкой позволяет избежать большинства спектральных интерференций.

Таким образом, цель данной работы состояла в исследовании возможностей по определению 38 элементов (B, Mg, Si, P, S, Ca, Sc, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Y, Zr, Nb, Ru, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Er, Hf, Tl, Pb, Bi) в стандартном образце никелевого сплава методом масс-спектрометрии с тлеющим разрядом.

Использование в тлеющем разряде непосредственно твердой пробы заметно сократило время анализа, а также были снижены пределы обнаружения элементов благодаря отсутствию стадии разбавления образца.

Очистка сточных вод текстильного производства

Амонова М.М.
Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан
E-mail: ximiya@mail.ru

Основной задачей существующих методов очистки сточных вод является осветление загрязненного стока. При этом имеющиеся в воде красители, либо окисляют, либо извлекают без возможности их последующего использования. Отвечая требованиям современности, стоит отметить, что из концентрированных растворов сточных вод экономически более выгодно извлекать примеси или переводить их в малотоксичные продукты.

К сожалению, из концентрированных растворов стоков не всегда возможно максимально извлечь примесей ПАВ и щелочи. Это зависит от ряда факторов, среди которых концентрации и количество других загрязнений. Но несмотря на это очистка промышленных стоков с возможностью утилизацией продуктов очистки, в частности отварки, расшлихтовки и отбелки, является перспективой дальнейшего развития методов обезвреживания сточных вод [1].

В связи с этим в данном сообщении приводятся результаты очистки сточных вод расщлихтовки, отварки, и отделки ткани от различных примесей.

Результаты анализов по задержанию взвешенных веществ сточных вод выше указанных цехов при его максимальной исходной концентрации 41 мг/л (табл.) показали, что средняя эффективность равна 71,4%, а при минимальной исходной концентрации 18 мг/л - средняя эффективность равнялась 85,2 %.

Таблица. Эффективность по задержанию взвешенных веществ при применении дробленого бентонита.

V, м/ч	Средние показатели взвешенных веществ для сточных вод отделочного производства (после очистки в тонкослойном отстойнике)					
	в исходной сточной воде, мг/л	в фильтрате, г/л	эффективность, **%**	в исходной сточной воде, мг/л	в фильтрате, мг/л	Эффективность, **%**
6	41.0	12.0	66.7	16.0	5.0	79.0
10	41.0	11.0	71.4	18.0	5.0	80.6
15	41.0	11.0	70.8	17.0	5.0	77.8
8	32.0	7.0	71.9	16.0	4.0	81.3
10	32.0	6.0	74.6	18.0	4.0	85.2
15	32.0	7.0	74.2	16.0	4.0	85.7

Как видно, применение дробленого бентонита обеспечивает довольно высокую эффективность по задержанию взвешенных веществ при его крайних исходных концентрациях.

Список литературы

[1] Ласков Ю.М., Цачев Ц., Трунова Н.А., Стефанова Р. Методика проведения экспериментов по очистке сточных и природных вод физико-химическими методами, София, 1990. С. 8-16.

Физико-химический метод очистки сточных вод красильно-отделочных производств

Амонова М.М., Равшанов К.А.
Бухарский государственный университет, Бухара, Узбекистан
E-mail: ximiya@mail.ru

Известно, что текстильное производство потребляет большое количество воды – на производство 1 кг ткани затрачивается 100–200 кг воды. Сточные воды текстильного производства в качестве основных загрязнителей содержат красители, соединения тяжелых металлов, поверхностно активные вещества, вредные органические соединения и др. Очистка сточных вод текстильных производств от этих загрязнителей является основной задачей инженерной экологии на предприятиях. Анализируя современное состояние методов очистки сточных вод от красителей, следует отметить их разнообразие, при этом сохраняется актуальность оптимизации существующих и поиск новых методов очистки, а также создание новых высокоэффективных и экономически рациональных технологий обезвреживания сточных вод от красителей и других взвешенных частиц [1]. В связи с этим в данном сообщении приводятся результаты очистки сточных вод красильно-отделочного производства от взвешенных частиц путем применения бентонита как флокулянта, сульфат алюминия и полиакриламида как коагулянта. Результаты исследования по задержанию взвешенных веществ при скорости подачи сточной воды 10 и 15 м/ч и продолжительности фильтроцикла 8 часов приведены в таблице.

Таблица. Влияние крупности фракции бентонита на эффективность очистки сточных вод

Скорость фильтрации V, м/час	Средняя концентрация взвешенных веществ	Средняя эффективность снижения
	В исходной сточной воде Со/ в фильтрате, мг/л	
Бентонит диаметром 0.41-0.84		
10	22.0/4.0	86.4
15	20.0/4.0	85.2
Бентонит диаметром 0.85-1.04		
10	18.0/4.0	83.7
15	22.0/5.0	82.4
Бентонит диаметром 1.05-0.25		
10	22.0/5.0	78.0
15	22.0/5.0	80.0

Анализ данных по эффективности задержания взвешенных веществ позволяет сделать выбор в пользу бентонита крупностью фракции 0.41-0.80 мм (табл.). Средний показатель по задержанию взвешенных веществ сточных вод в этом случае составляет 86.4%, а при использовании дробленого бентонита крупностью фракции 0.85-1.25 мм – 80.0%.

Список литературы

[1] Мельников Б. Н. Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов. Москва, 1978.

Экстракция лекарственных препаратов группы сульфаниламидов из твердых пищевых продуктов в глубокие эвтектические

Барановский Е.М., Шишов А.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

Важным условием эффективного развития сельского хозяйства является оправданное и контролируемое использование лекарственных препаратов в ветеринарии. Для контроля качества получаемой продукции необходимы простые, быстрые, эффективные и экологически безопасные методики химического анализа.

Для решения этой задачи в рамках данного исследования нами предложена простая и эффективная методика выделения лекарственных препаратов группы сульфаниламидов из образцов куриного мяса с использованием нового вида эффективных экстрагентов – глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) [1]. Данный вид экстрагентов представляет собой смесь донора и акцептора водородной связи, образование который приводит к снижению температуры плавления системы.

Разработанная методика включает экстракцию аналитов в ГЭРы синтезированные из природных веществ, таких как холинхлорид, глицерин, этиленгликоль, уксусная и муравьиная кислоты. Процедура пробоподготовки представляет собой жидкостную экстракцию аналитов в фазу ГЭР с их последующим ВЭЖХ-УФ детектированием. Методика позволила определять аналиты на уровне мг/кг и может быть использована для контроля качества мясной продукции. Разработанный подход позволил полностью исключить использование токсичных органических растворителей на стадии пробоподготовки без потери эффективности выделения аналитов.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект № 18-73-00111) за финансирование исследований.

Список литературы

[1] Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. // Chemical Communications. 2003. V. 1. P. 70-71.

Физико-химические свойства и собирательная способность N-тридеканоил-N'-метансульфонилгидразина по отношению к Cu(II)

Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б.
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
E-mail: vas_vova@list.ru

Одним из перспективных методов концентрирования ионов цветных металлов является ионная флотация [1]. Для достижения эффективности процесса необходимо использование реагентов, обеспечивающих высокую степень извлечения целевых компонентов, а также соответствующих предъявляемым технологическим и экономическим критериям производственного процесса. Следовательно, необходим поиск высокоэффективных реагентов, который включает прогнозирование и исследование свойств соединений.

В рамках настоящей работы с целью оценки собирательной способности по отношению к ионам цветных металлов изучаются физико-химические свойства N-тридеканоил-N'-метансульфонилгидразина (ТМСГ) и реакции комплексообразования с ионами Cu(II).

При использовании методов спектрофотометрии, гравиметрии и рефрактометрии [2] была изучена растворимость ТМСГ. Показано, что исследуемый реагент хорошо растворим в спиртовых и 0.1 моль/л щелочных растворах, умеренно растворим в хлороформе. На порядок меньшая растворимость отмечена в случае гексана и толуола.

Изучение изменения поверхностного натяжения на границе 0.1 моль/л щелочной раствор ТМСГ – воздух сталагмометрическим методом показало, что ТМСГ проявляет поверхностную активность. При концентрации реагента $5.0 \cdot 10^{-3}$ М наблюдалось снижение поверхностного натяжения по сравнению со стандартным фоновым раствором практически в два раза.

Флотационное концентрирование Cu(II) на модельных растворах при подобранных оптимальных условиях ([ТМСГ]:[Cu]=1:1, pH ~ 9.5, время 5 мин.) показало образование малорастворимых флотоактивных осадков и высокую степень извлечения (99.7 %) металла.

Список литературы

[1] Абрютин Д.В., Стрельцов К.А. Перспективы развития процесса ионной флотации // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2013. № 3. С. 3-6.
[2] Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов: дисс. … кандидата хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.

Роль кислотности при определении токсичности растворов тетразольно-топографическим методом

Веселова Е.В., Фокина А.И.
Вятский государственный университет, Киров, Россия
veselova.katya01@mail.ru

Для проведения экологического мониторинга развивается направление использования микрокристаллоскопических реакций образования кристаллов формазана (ТФФ) красного цвета в результате действия клеточной дегидрогеназы на 2,3,5-трифенилтеразолия хлорид (ТТХ), протекающих в микроорганизмах, аналитический эффект которых зависит от токсического действия окружающей среды на микроорганизмы. Целью работы было установить оптимальные значения pH для определения токсичности растворов, содержащих сульфат меди(II) и гербицид на основе флорасулама, тетразольно-топографическим методом с использованием почвенных цианобактерий *Nostoc paludosum 18*.

Объектами исследования были индивидуальные растворы сульфата меди(II) и флорасулама, а также растворы смеси веществ с концентрацией ионов меди(II) равной 1 мг/дм^3 (ПДК в воде), флорасулама – 0,01 мг/дм^3 (ПДК в воде). Интервал значений pH составил от 2 до 9 единиц. Кислотность в растворах контролировали с помощью pH-метра. Титр культуры ЦБ, необходимый для адекватной диагностики токсичности растворов флорасулама не известен, поэтому ЦБ *N. paludosum* вносили в раствор флорасулама с концентрацией равной 0,01 мг/дм^3, создавая титр культуры 10^6, 10^7, 10^8 кл/см^3. Экспозиция составила 20 часов. Затем культуру отделяли от раствора центрифугированием и заливали на 3 часа 0,1%-ным раствором ТТХ. Далее методом прямого счета под микроскопом определяли долю клеток с кристаллами ТФФ. Далее культуру ЦБ вносили в растворы (титр микроорганизмов в растворах составил 10^7 кл/см^3): соли меди с концентрацией Cu^{2+} равной 1 мг/дм^3 и pH равными 2–9; флорасулама с концентрацией 0,01 мг/дм^3 и pH равными 2–9; смеси соли меди и флорасулама с такими же концентрациями и pH как в монорастворах; растворы с pH от 2 до 9 без токсикантов. Далее действовали так, как в случае определения титра культуры.

Для описания степени токсичности исследуемых растворов вычислили отклонение (%) от контроля величин долей клеток культуры ЦБ, в которых образовались кристаллы формазана. В растворах при pH, равных 2 и 3, клетки ЦБ погибали во всех случаях. Аналитический сигнал достоверно не изменяется при значениях pH в интервале от 4 до 9. Процент погибших клеток больше в монорастворе флорасулама, чем в монорастворе сульфата меди(II). Совместное присутствие в растворе соли меди(II) и флорасулама вызывает токсический эффект, превышающий по силе эффекты в монорастворах. На основании полученных данных рекомендуем определять токсичность растворов тетразольно-топографическим методом при значениях pH от 4 до 9.

Вольтамперометрическое исследование нового антитромботического лекарственного средства

Вишенкова Д.А.[1], Леонов К.А.[2]
[1] *Томский политехнический университет, Томск, Россия*
[2] *ООО «Инновационные фармакологические разработки», Томск, Россия*
E-mail: vishenkova_darya@mail.ru

Ежегодно в России от сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ) умирают более 1 миллиона человек. В основе патогенеза большинства ССЗ лежит атеросклероз. В борьбе с артериальными тромбозами ведущая роль принадлежит антиагрегантным препаратам, мишенью которых являются тромбоциты [1, 2].

На сегодняшний день наиболее широко применяемым антиагрегантным препаратом остается ацетилсалициловая кислота, при этом она не лишена ряда существенных недостатков: резистентность к препарату, серьезные побочные эффекты при длительном применении [3]. Исходя из чего, поиск новых антитромботических лекарственных средств является одной из важнейших проблем современной науки. Для решения этой проблемы учеными на основе производного индолинона [4, 5] синтезирован новый ингибитор агрегации тромбоцитов – (2Z,3E)-2-(5-(гидроксиметил)-3-метилоксозолидин-2-илиден)-3-(3-оксоиндолин-2-илиден) пропанонитрил (кодовое название GRS). Изучение различных свойств новых веществ представляет интерес с научной точки зрения. В связи с чем, целью настоящей работы стало исследование электрохимических свойств GRS методом вольтамперометрии, для последующей разработки методики его количественного определения.

Все исследования по изучению электрохимических свойств GRS выполнялись на вольтамперометрическом анализаторе TA-Lab (ООО «Томьаналит», г. Томск) с трёхэлектродной системой, включающей индикаторный электрод, материал которого варьировался, хлорид серебряный электрод сравнения и вспомогательный электрод.

В ходе работы установлено, что GRS – электрохимически активное вещество. Выполнен ряд экспериментов по установлению механизма протекания электрохимического процесса и подбору рабочих условий его вольтамперометрического определения.

Список литературы

[1] Барышникова Г.А. // Consilium Medicum. 2009. № 11. С. 130-137.
[2] Яковлев А.Н. // Медицинский совет. 2015. № 12. С. 34-42.
[3] Погребняк А.В. // Фармация и фармакология. 2013. № 1. С. 8-17.
[4] Рябова С.Ю., Алексеева Л.М., Граник В.Г., Фаермарк И.Ф. Патент РФ RU (11) 2008308 (13) C1. 1995.
[5] Головко Т.В., Соловьева Н.П., Анисимова О.С., Граник В.Г. // Химия гетероциклических соединений. 1999. № 10. С. 1347-1355.

Адсорбция нефтепродуктов термически расширенным графитом

Войташ А.А., Берестева Ю.В., Ракша Е.В., Ересько А.Б.
Институт физико-органической химии и углехимии им Л. М. Литвиненко, Донецк, Украина
E-mail: anna.voytash@gmail.com

В работе были исследованы сорбционные свойства термически расширенного графита (ТРГ) относительно нефтепродуктов.

Для получения сорбента ТРГ исходный графит марки ГТ-1 обрабатывали концентрированной азотной кислотой (98 %), затем модифицировали уксусной кислотой и этилформиатом, после чего полученное соединение подвергали термической обработке в режиме термоудара.

Сорбционную способность ТРГ по отношению к ряду нефтепродуктов (нефть, масло машинное, бензол, бензин, топливо дизельное, керосин, масло вакуумное) определяли гравиметрическим методом при 25 ºС. Для определения сорбционной емкости ТРГ в стакан с 200 см^3 дистиллированной воды вводили определенное количество исследуемого вещества. Затем порциями по 0,01 г добавляли ТРГ до полного поглощения исследуемого вещества и образования монолитных агрегатов, укрупняющихся при перемешивании. После этого ТРГ фильтровали через складчатый фильтр и сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Значения сорбционной емкости определяли как отношение массы поглощенного нефтепродукта к массе сорбента. Экспериментальные значения сорбционной емкости сравнили с соответствующими литературными данными для ТРГ, полученного на основе бисульфата графита (табл. 1).

Таблица 1. Сорбционная емкость термически расширенного графита относительно нефтепродуктов.

Наименование вещества	Сорбционная емкость, г/г сорбента	
	ТРГ на основе бисульфата графита, модифицированного пероксидом водорода [1]	ТРГ на основе нитрата графита, модифицированного уксусной кислотой и этилформиатом
Нефть	55.0	62.4 ± 3.4
Бензол	35.0	71.3 ± 3.2
Масло машинное	50.0	43.4 ± 3.5
Бензин	43.3	52.5 ± 2.6
Керосин	39.0	44.1 ± 3.0
Топливо дизельное	43.0	49.6 ± 2.5
Масло вакуумное	-	88.1 ± 4.0

В соответствии с данными таблицы, полученный ТРГ более эффективен в качестве сорбента нефтепродуктов.

Список литературы

[1] Темердашев З.А. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 3. С. 35.

Глубокие эвтектические растворители как новый класс экологических диспергаторов в дисперсионной микроэкстракции. Определение бисфенола-А в безалкогольных напитках методом ВЭЖХ-ФЛД

Володина Н.Ю., Шишов А.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: natalya-volodina-2012@mail.ru

В настоящее время большинство пластиковых бутылок и жестяных банок для хранения безалкогольных напитков содержат в своем составе бисфенол-А - опасное вещество, вызывающее целый спектр опасных заболеваний у человека. В результате контакта продукта со стенками упаковки, бисфенол-А может вымываться из нее, таким образом попадая в организм вместе с пищей. Поэтому, очень важной задачей в аналитической химии является осуществление контроля за бисфенолом-А в продуктах питания.

Для этой цели чаще всего применяют различные виды микроэкстракций. В частности, в последнее время особую популярность получил новый вид микроэкстракции – дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ) ввиду своей простоты и высокой доступности. Процедура проведения ДЖЖМЭ включает в себя ведение диспергатора и экстрагента в гомогенную систему, содержащую аналит, в результате чего наблюдается образование эмульсии. Благодаря этом процессу увеличивается массоперенос аналита в образовавшиеся органические капли и значительно сокращается время анализа. Однако часто в качестве диспергаторов используются токсичные органические растворители, что является недопустимым в рамках «зеленой» химии. Поэтому в данной работе в качестве альтернативы было предложено использование более экологически безопасных растворителей - глубоких эвтектических растворителей (ГЭР). Недавно появившиеся в аналитической практике ГЭР являются подклассом ионных жидкостей, показывая сопоставимые характеристики, но при этом обладая рядом преимуществ, таких как простота приготовления, более низкая цена сырья и биоразлагаемость.

Таким образом, в данной работе было впервые предложено использование нетоксичных глубоких эвтектических растворителей в качестве диспергатора в ДЖЖМЭ. Дальнейшее определение бисфенола-А проводилось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектором (ВЭЖХ-ФЛД). Данная методика была опробована на реальных образцах, в качестве которых выступали безалкогольные напитки (газированная и негазированная вода и апельсиновый сок). Предел обнаружения, равный $3 \cdot 10^{-4}$ мг/л позволяет контролировать содержание бисфенола-А в соответствии с установленными нормами.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект № 18-73-00111) за финансирование исследований.

Мономерный состав полисахаридного комплекса бодяка разнолистного и его противовоспалительная активность

Ганькова К.Л., Шустов М.В.
Пермская государственная фармацевтическая академия,
Пермь, Россия
E-mail: gankova.kseniya@mail.ru

Поиск новых нетоксичных агентов с противовоспалительной активностью остаётся актуальной задачей. Бодяк разнолистный (Cirsium heterophyllum) – растение, порошок листьев которого используются в народной медицине как наружное противовоспалительное средство, перспективное для комплексного фармакогностического изучения. Полисахаридные комплексы – группа веществ, обладающих широким спектром биологической активностью, в том числе и противовоспалительной.

Цель. Изучить полисахаридный комплекс листьев бодяка разнолистного по входящим фракциям и их мономерный состав, оценить острую токсичность и противовоспалительную активность фракций.

Материал и методы. Объектом исследования служил образец листьев бодяка разнолистного, собранный в окрестностях г. Перми в июле 2017 г. Полисахаридный комплекс был извлечён из листьев фракционно (водорастворимые полисахариды, пектиновые вещества, гемицеллюлоза А и Б) по методу Кочеткова Н.К. Фракции подвергнуты кислотному гидролизу. Входящие в состав фракций нейтральные моносахариды определены хроматографически на бумаге в системе н-бутанол-пиридин-вода (6:4:3). Острую токсичность водных растворов фракций изучали на белых беспородных мышах по общепринятой методике, противовоспалительную активность – на модели каррагенинового отека на нелинейных крысах в сравнении с диклофенаком.

Результаты. Выделенные фракции представляют собой аморфные порошки различных оттенков, хорошо растворимые в горячей воде. В составе пектиновых веществ обнаружена галактоза, ксилоза и рамноза, в водорастворимой фракции – глюкоза и арабиноза, гемицеллюлоза А содержит галактозу, гемицеллюлоза Б – ксилоза. Анализ биологической активности показал, что вещества относятся к классу нетоксичных, гемицеллоза А оказывает противовоспалительную активностью сопоставимую с действием препарата сравнения.

Список литературы

[1] Касьянов З.В. и др. // Здоровье и образование в XXI веке. 2018. Т.20. №8. С. 94-98.

Определение карбарила на импрегнированном графите

Гашевская А.С., Дорожко Е.В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: asg30@tpu.ru

Проблема определение остатков пестицидов в пищевых продуктах, питьевой воде и почве на сегодняшний день стоит актуальной. Даже незначительное содержание пестицидов в продуктах питания, воде и почве может нанести значительный вред здоровью человека. Поэтому мониторинг этих остатков представляет собой один из наиболее важных шагов по минимизации потенциальных опасностей для жизни не только человека, но и животных. Для точного и быстрого определения пестицидов в различных образцах используют современные высокоэффективные методы химического анализа, к числу которых относится инверсионная вольтамперометрия. Достоинствами данного метода является высокая чувствительность, селективность, широкий круг определяемых элементов, способность к распознаванию различных физико-химических форм веществ, простота техники измерений, надежность и низкая стоимость аппаратуры.

В работе исследованы электрохимические свойства карбарила методом анодной вольтамперометрии на импрегнированном электроде. Проведена апробация данной методики в некоторых пищевых объектах.

Все необходимые эксперименты проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА–Lab (производство НПП «Томьаналит» г. Томск).

Аналитические сигналы, регистрируемые на анодной вольтамперограмме в виде волны тока, преобразовывали в режиме первой производной dI/dE – E, где аналитические сигналы наблюдались в форме пиков.

В качестве фонового электролита использовали спиртовой раствор перхлората калия 0.1 М. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использовались платиновый и хлоридсеребряный электроды, соответственно. Рабочий раствор карбарила готовили путем растворения определенной навески ГСО в этиловом спирте.

Исследование электрохимических свойств карбарила на импрегнированном графите проводилось в диапазоне потенциалов от -1.5 до +1.5 В при ν = 70 мВ/с.

Контрольные эксперименты по доказательству правильности подобранных условий в анодной области потенциалов включали введение в электрохимическую ячейку этилового спирта в объемах, соответствующих объемам раствора исследуемого карбарила.

Микроэкстракционное выделение нестероидных противовоспалительных препаратов из твердофазных пищевых продуктов

Герасимов А.И., Шишов А.Ю., Нечаева Д.В.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия.
E-mail: arturivger_2@mail.ru

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) представляют собой смесь из двух или трех компонентов, способных к самоассоциации, чаще всего посредством образования водородной связи, с формированием эвтектической смеси, температура плавления которой существенно меньше температуры плавления индивидуальных компонентов [1]. В аналитической химии ГЭР зарекомендовали себя как эффективные экстрагенты, при этом большая часть описанных методик включает в себя стадию предварительного синтеза ГЭР.

В данном исследовании мы продемонстрировали новый подход к экстракции нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП), таких как кетопрофен и диклофенак, из образцов печени.

Процедура включает две стадии. Первая: экстракция аналитов из печени в раствор карбоната натрия. Вторая: выделение аналитов из водного раствора карбоната в фазу ментола при введении в подобную систему ГЭР состава ментол/уксусная кислота. При этом наблюдается протекание нескольких одновременных процессов. Разрушение ГЭР ментол/уксусная кислота за счет взаимодействия карбоната натрия и уксусной кислоты с образованием большого объема углекислого газа, приводящего к эффективному перемешиванию системы. Одновременно происходит образование буферной системы и перевод аналитов в протонированную форму, что обеспечивает возможность образования нового ГЭР между ментолом и НПВП и его выделения в собственную фазу. Полученный ГЭР легко отделяется от матрицы и используется для ВЭЖХ-УФ детектирования аналитов.

Данная методика была использована для определения диклофенака и кетопрофена в образцах говяжьей печени. Предел обнаружения составил 40 мг/кг для кетопрофена и 7 мг/кг для диклофенака. При этом данный подход полностью исключил необходимость использования органических растворителей при процедуре пробоподготовки и позволил использовать природный ментол в качестве экстрагента.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект № 18-73-00111) за финансирование исследований.

Список литературы

[1] Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. // Chemical Communications. 2003. Т. 1. С. 70-71.

Микроэкстракционное концентрирование пестицидов в винах для их высокочувствительного газохроматографического определения

Грубов Р.Е.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: rgrubov@mail.ru

Определение пестицидов в винах регламентируется рядом нормативных документов: ГОСТ Р 53971-2010 «Продукция винодельческая. Определение массовой концентрации пестицидов группы триазолов методом капиллярного электрофореза в сочетании с твердофазной экстракцией»; МУК 4.1. 2041.а-06 «Определение остаточных количеств хлорорганических пестицидов в винах и виноматериалах методом хромато-масс-спектрометрии». Тем не менее, разработанные методы определения пестицидов в винах недостаточно чувствительны. Для концентрирования примесей применяется макроэкстракция с использованием больших объемов токсичных экстрагентов.

В данном исследовании для концентрирования пестицидов предложен метод жидкофазной микроэкстракции.

Показано, что эффективное концентрирование пестицидов возможно с применением нетоксичного экстрагента толуола, с его эмульгированием ультразвуковым облучением. Исследовано влияния концентрации спирта на степень извлечения пестицидов.

Хроматографическое разделение пестицидов проводилось в капиллярной колонке DB-5, установленной в хроматографе ХРОМОС ГХ-1000. Для регистрации примесей использованы термоионный, пламеннофотометрический и электонозахватный детекторы. Идентификация примесей проводилась с применением селективных детекторов и сравнением времен удерживания определяемых и стандартных веществ.

Достигнутые пределы обнаружения пестицидов находятся на уровне 10^{-4} мг/л.

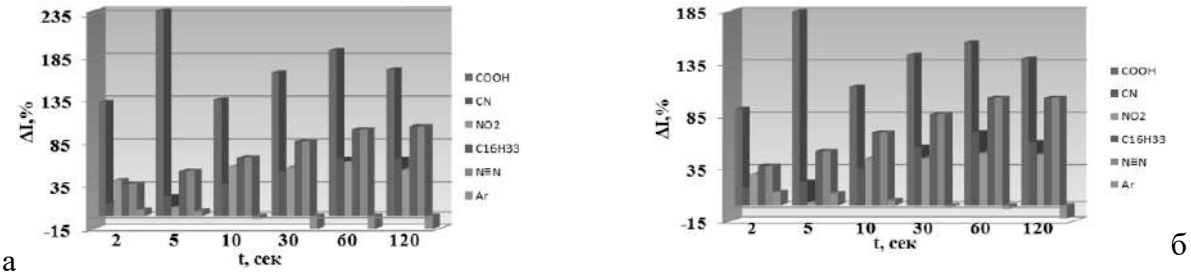
Изучение спонтанной модификации стеклоуглеродного электрода АСД

Гусар А.О., Семёнова И.В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Томск, Россия
E-mail: anngsa@mail.ru

Поиск новых электродных материалов и модификаторов поверхности, обеспечивающих необходимый уровень аналитических и метрологических показателей, вызывает повышенный интерес у химиков-аналитиков. Одним из таких материалов являются ароматические соли диазония (АСД), а именно йодаты арилдиазония $ArN_2^+IO_3^{2-}$, которые в ходе электролиза обеспечивают ковалентное связывание функциональных групп Ar с поверхностью электрода. Новизна работы обусловлена подбором оптимальных условий спонтанной химической модификации стеклоуглеродного электрода (СУЭ) йодатными солями арилдиазония без наложения потенциала.

В качестве модификаторов электродных поверхностей СУЭ были выбраны следующие АСД: $[COOHC_6H_4N_2]OI_3$, $[CNC_6H_4N_2]OI_3$, $[NO_2C_6H_4N_2]OI_3$, $[C_6H_4N_2]OI_3$, $[C_{16}H_{33}C_6H_4N_2]OI_3$. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды. Рабочими концентрациями растворов АСД для модификации СУЭ были выбраны 10, 30, 60 мг/л. Время выдерживание СУЭ в растворах модификаторов составляло 2, 5, 10, 30, 60, 120 секунд. Для оценки обратимости электродных процессов на СУЭ до и после химической модификации записывались циклические вольтамперограммы солей $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 0,25 М (фон 0,5 М KCl).

В ходе исследования установлено, что токи окисления и восстановления $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ максимальны для $[COOHC_6H_4N_2]OI_3$ модификатора СУЭ при времени выдерживания электрода в его растворе в течение 5 секунд и концентрации модификатора 10 мг/л (рис1 а, б) ΔI = 230 %, катодная развертка и ΔI = 185 % анодная развертка.



а б

Рис. 1. Зависимость изменения токов $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ от времени выдерживания СУЭ в растворе модификаторов с=10 мг/л: а – катодная развертка; б – анодная развертка

Таким образом, установлено, что наиболее подходящим материалом рабочего электрода является СУЭ, а максимальные значения токов достигаются при использовании модификатора $[COOHC_6H_4N_2]OI_3$. Оптимальными условиями модификации были выбраны: концентрации 10 мг/л, время выдерживания электрода 5 с.

Вольтамперометрическое определение холекальциферола в биологически активных добавках

Лукина А.А., Дёрина К.В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: derinaksenia@yandex.ru

Витамин D3 (холекальциферол) играет существенную роль в нормальном функционировании организма человека. Данное соединение регулирует кальций-фосфорный обмен. Кроме того, холекальциферол влияет на модуляцию клеточного роста, нервно-мышечную проводимость и работу иммунной системы. Недостаток холекальциферола в организме пациента провоцирует следующие заболевания: остеопороз, рахит, тетанию, остеомаляцию, витилиго, гипокальцемию и псориаз.

В данной работе предложен вольтамперометрический способ определения содержания витамин D3. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего выступал модифицированный углеродсодержащий электрод. В качестве электродов сравнения и вспомогательного выступали хлорид-серебряные электроды. Для модификации рабочего электрода использовали 2,6-диацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0.]октан-3,7-дион-дифосфоновая кислота (ДАГУДФК) и наночастицы никеля. Подложкой для модификации являлся композитный электрод (смесь 80% полиэтилена высокого давления и 20% пиролитического графита). Обновление электродной поверхности осуществляли срезанием. На подложку наносили смесь углеродных чернил и наночастиц никеля, которую затем пропитывали насыщенным водным раствором ДАГУДФК. Углеродные чернила приготавливали из графита и вспененного полистирола в среде 1,2-дихлорэтана. Фоновым электролитом являлся раствор 0.1 М $NaClO_4$ в этиловом спирте.

При введении витамина D3 в ячейку наблюдалось уменьшение токов электроокисления и электровосстановления наночастиц Ni (+0.31 В и +0.44 В, соответственно). Кроме того, зафиксирован собственный сигнал электроокисления холекальциферола при потенциале +0.8 В. В качестве рабочего был выбран последний сигнал. Получена зависимость токов электроокисления от содержания витамина D3 в ячейке. Диапазон линейности составил 0.2 ммоль/дм^3 до 40.0 ммоль/дм^3. Рассчитанный по 3σ-критерию предел определения составил 20 мкмоль/дм^3. Проведено исследование влияния различных аналитов на полученный сигнал. Существенного влияния не выявлено. Определено содержание холекальциферола в биологически активных добавках к пище производства Now Foods (США), Solgar Inc (США) и Country Life (США). Показана близость полученных результатов к результатам, полученным при помощи референтной спектрофотометрической методики. Таким образом, предложенный способ позволяет определить содержание витамина D3 в широком диапазоне концентраций с высокой точностью и селективностью.

Обоснование выбора экстрагента для выделения индометацина из лекарственных средств

Звягинцева М.Е., Дёрина К.В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: derinaksenia@yandex.ru

Индометацин является нестероидным противовоспалительным средством (НПВС) и выпускается в различных формах. НПВС широко применяются в медикаментозной терапии различных заболеваний. Максимальной эффективностью средней дозы среди НПВС обладает индометацин.

В данной работе в качестве объекта был выбран индометацин в таблетированной форме, поскольку указанная форма имеет наиболее широкое распространение на рынке. Определение содержания индометацина в твердых лекарственных формах осложняется присутствием значительной доли вспомогательных веществ (моногидрат лактозы, крахмал, микрокристаллическая целлюлоза).

Поскольку индометацин является гидрофобным соединением, в качестве экстрагентов были использованы ацетонитрил, ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид, этиловый и изопропиловый спирты. Проведено исследование влияния экстрагента на полноту извлечения индометацина из лекарственных форм различных производителей. Определение проводилось следующим образом. 4 таблетки индометацина одного производителя тщательно растирали в фарфоровой ступке в течение 30 мин. Затем пробу квартовали. Полученную усредненную пробу растворяли в 50 мл экстрагента, после чего, отфильтровывали при помощи бумажного фильтра «Красная лента». Из полученного фильтрата отбирали 1 мл для дальнейшего спектрофотометрического исследования. Далее записывали спектры поглощения полученного раствора индометацина в экстрагенте. Для этого применялся спектрофотометр Cary 60 (производства Agilent Technologies, США). Методика измерения была следующей. В кювету помещали 1 мл экстрагента и записывали спектр поглощения. Затем вносили 1 мл поочередно растворы стандарта индометацина (стандарт американской национальной фармакопеи производства Sigma Aldrich, США) в испытуемом экстрагенте с различной концентрацией и записывали спектры поглощения. Строили калибровочную кривую. После чего, записывали спектр поглощения полученного фильтрата, содержащего индометацин. После получения спектров для всех растворителей рассчитывали степень извлечения как отношения измеренной концентрации к указанной на упаковке. Полученные спектры имели максимум поглощения при 320 нм. Установлено, что наибольшую степень экстракции имели растворы на основе ацетонитрила (94%) и ацетона (93%), наименьшую – растворы на основе изопропилового (65%) и этилового (64%) спиртов.

Определение метамизола натрия в фармацевтических препаратах

Домингуш Л.Ж.Ж.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: ludydomingos@hotmail.com

Метамизол натрия является действующим веществом в препаратах, относящимся к группе ненаркотических анальгетиков. Метамизол натрия является основным действующим веществом в препарате Анальгин, а также входит как составная часть в другие препараты, применяемые как жаропонижающие и противовоспалительные. Контроль качества фармацевтических препаратов не теряет своей актуальности. В работе были исследованы препараты Анальгин (ампулы и таблетки), Брал, Спазган, Пенталгин, Максиган (таблетки). Для идентификации метамизола натрия в фармпрепаратах применен метод УФ спектроскопии. Таблетку препарата растирали в фарфоровой ступке до однородности и растворяли в подкисленном соляной кислотой 70%-ном этаноле. Раствор от взвеси вспомогательных веществ отделяли двукратным фильтрованием через фильтр «синяя лента». Спектры поглощения водных растворов препаратов, снятые в диапазоне длин волн от 190 до 300 нм, имеют максимум поглощения при $\lambda = 258$ нм. Кроме этого препараты дают положительную реакцию на натрий. Такой качественный анализ свидетельствует о подлинности проанализированных фармацевтических препаратов.

Метамизол натрия проявляет свойства восстановителя, т.е. может вступать в реакции окисления – восстановления. Для определения его содержания в фармацевтических препаратах использован метод иодиметрии. Навеску препарата растворяли в подкисленном соляной кислотой 70%-ном этаноле и титровали без отделения вспомогательных веществ стандартным раствором иода, $C(\frac{1}{2} I_2) = 0.1$ моль/л. Момент эквивалентности фиксировали по появлению неисчезающей желтой окраски раствора. Для ускорения протекания реакции растворенную пробу перед титрованием нагревали на водяной бане при температуре ~ 35° С. Потенциометрическое титрование растворов препаратов позволило улучшить сходимость результатов анализа.

Таблица 1. Результаты определения метамизола натрия в некоторых фармпрепаратах (n = 3, P = 0.95).

Фармпрепарат	Введено, мг	Определено, мг
Анальгин	500	507±15
Брал	500	492±9
Спазган	500	498±10
Пенталгин	500	502±8

Содержание действующего вещества в фармпрепаратах находится в соответствии с заявленным.

Исследование сорбционных свойств "металлорезины" на основе оксида алюминия

Железнова К.А., Кайль В.И., Новикова Е.А.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: ksenia.zheleznova@gmail.com

В данной работе в качестве экспериментального образца (ЭО) использовался блочный материал с варьируемой порозностью – «металлорезина». Образец изготавливался по заданным параметрам изопределенным образом уложенной, дозированной по весу спиралевидной алюминиевой проволоки, полученной методом холодного волочения.

Задачи исследования −изготовление ЭО, проведение концентрирования гексана из газового потока с последующей термодесорбцией, оценка сорбционных свойств ЭО.

Формирование адсорбционного слоя на поверхности ЭО заключалось в образовании пористого оксидного слоя путем химического оксидирования. Для этого ЭО помещался в раствор, содержащий 50 г/л карбоната натрия (Na_2CO_3) и 15 г/л хромата натрия (Na_2CrO_4), при температуре 90-95°С в течение 30-35 минут [1, с 55-56]. Внешний вид полученного образца представлен на рис. 1.

а б

Рис. 1. Внешний вид неоксидированного (а) и оксидированного (б) образцов.

В процессе концентрирования приготовленную газовую смесь пропускали через ЭО. Десорбция проводилась путем термостатирования образца в течение 30 минут при температуре 120°С. По полученным данным можно заметить, что степень извлечения при концентрировании составила 81,19%, при десорбции – 0,44%. Следует отметить возможность использования «металлорезины» в качестве сорбционного материала, однако для практического применения необходимы дальнейшие исследования.

Список литературы

[1] Тупикова, Е.Н. Платиновые металлы на металлических носителях – каталитические системы окислительных и гидрогенизационных процессов: дис.… канд. хим. наук: Самара, 2003. 175 с.

Изучение действующих веществ фармацевтических препаратов методом микрокристаллоскопии

Задорожный Е.М.[1], Мосягин П.В.[2]
[1]*Школа юного исследователя, Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: Z.Egor0201@yandex.ru

По данным Всемирной организации здравоохранения на Российском рынке фармацевтических препаратов содержится 60% препаратов в которых отсутствует действующее вещество. Фальсифицированные препараты представляют опасность для жизни человека в виде не оказанной вовремя медицинской помощи. Для того что бы отличить фальсификат это или нет, нужно использовать сложные методики, которые требуют затрат времени, поэтому разработка методик экспрессного и малозатратного определения действующего вещества в фармпрепарате является серьезно проблемой. Эта проблема может быть решена методом микрокристаллоскопии.

В работе проводились микрокристаллоскопические качественные реакции на действующие вещества различных лекарственных препаратов. В ходе исследований изучались кристаллы, образующихся при проведении микрокристаллоскопической реакции, их форма, цвет и кристаллические характеристики, такие как: угол погасание, знак удлинения, плеохроизм, а так же влияния мешающих компонентов, концентрации действующего вещества, природы матрицы и величины водородного показателя. Результат реакций совпал с литературными источниками.

Разработанные методики могут быть апробированы для контроля качества фармацевтических препаратов и выявления фальсифицированных препаратов.

Список литературы

[1] Коренман И.М. Микрокристаллоскопия. Качественный микрохимический анализ неорганических веществ. М. ; Л. : Гос. научно–техн. изд-во хим. лит, 1947. С. 6-71.

[2] Позднякова В.Т. Микрокристаллоскопический анализ фармацевтических препаратов и ядов. М.: Медицина, 1968. 228 с.

Спектрофотометрическое определение ионов Bi (III) с ксиленоловым оранжевым

Ильиных А.С., Працкова С.Е.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: se_pratskova@mail.ru

Большой интерес в настоящее время представляет анализ редких элементов, к которым относится висмут. Данные о распространенности висмута малочисленны из-за его низких концентраций и аналитических трудностей определения [1].

Арсенал методов определения Bi(III) включает в себя инверсионно-вольтамперометрические, атомно-флуоресцентные, а также атомно-абсорбционные методы, например с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием [2]. Однако, указанные методы дорогостоящи, требуют высококвалифицированного обслуживания, а соответствующие методики достаточно трудоемки. Поэтому разработка простой, чувствительной, экономически рентабельной спектрофотометрической методики определения Bi(III) является актуальной практической задачей [3].

Данная работа посвящена спектрофотометрическому исследованию реакции комплексообразования висмута с ксиленоловым оранжевым в сильно кислых средах.

Исследования проводились на спектрофотометре ПЭ-5300В при выбранной длине волны 540 нм. Образование комплекса висмута (III) с индикатором наблюдали в интервале pH 0,15 – 1,35, который поддерживали буферными растворами с различным содержанием перхлората натрия и хлорной кислоты. Максимальное образование комплека наблюдали при pH 1,25, он образовывался мгновенно и был устойчив в течение длительного времени, более 3 часов.

Для определения состава комплекса висмута с ксиленоловым оранжевым использовали метод изомолярных серий. Установили соотношение металл-реагент в комплексе M:R = 1:2. Так же по методу Астахова определили число выделившихся в ходе реакции комплексообразования числа протонов, которое составило 3.

Список литературы

[1] Глызина Т.С., Колпакова Н.А. // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 146-148.
[2] Чеботарев Д.В., Снигур А.Н., Дубовый В.П. // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 3. С. 218-224.
[3] Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.

Повышение точности калибровки газоаналитического оборудования

Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Карапетян Д.Д., Игитханян А.Э.
Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: dianik2@mail.ru

В настоящее время для достоверного и систематического контроля содержания экологически опасных веществ в воздушных средах требуется постоянное совершенствование существующих методик анализа. При этом лимитирующим фактором, определяющим точность и скорость выполнения проводимых измерений, является поверка и калибровка газоаналитического оборудования.

Цель настоящей работы − разработка новых способов и устройств, позволяющих повысить точность и адекватность приготовления градуировочных смесей для последующего количественного определения ЛОС в воздушных средах.

В данной работе калибровку газоаналитического оборудования выполняли методом абсолютной градуировки с применением парогазовых градуировочных смесей и газовых градуировочных смесей, полученных хромато-десорбционным методом [1].

Оценив параметры точности выполнения измерений, можно говорить о том, что применение газовых смесей, полученных хромато-десорбционным методом, позволяет снизить суммарную погрешность на 13-15%, по сравнению со стандартными методиками. При этом такие градуировочные смеси не содержат в своём составе матричные микрокомпоненты, а интервал концентраций может быть изменен в зависимости от решаемой задачи. Таким образом, газовые смеси, полученные хромато-десорбционным способом, применимы для калибровки и поверки газоаналитического оборудования при количественном определении органических и неорганических загрязнений в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, а также для других целей, например, при анализе выдыхаемого воздуха.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания на выполнение работ (проект №4.6875.2017/8.9).

Список литературы

[1] Березкин В.Г., Платонов И.А., Смыгина И.Н. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2007. Т.50. № 8. С.22–24.

Модифицирование блочно-пористого материала

Карсункина А.С., Лебедев А.Н.,
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: karsunkina.alesya@mail.ru

С развитием технологий, связанных с применением сорбционных материалов, возникает необходимость в усовершенствовании уже имеющихся свойств сорбента, а именно его механической прочности, химической стойкости и устойчивости свойств. Для достижения вышеуказанных свойств необходимо проводить модификацию сорбента органическими, неорганическими или металлокомплексными соединениями.

Исходя из этого, целью работы является модифицирование блочно-пористых систем для дальнейшего использования при решении задач экологического мониторинга.

Блочно-пористый материал изготовлен из нихромовой проволоки, определенным образом уложенной и дозированной по весу. Он представляет собой блок цилиндрической формы диаметром 8 мм и высотой 5 мм, на поверхности которого создаются адсорбционные слои различного строения: травление в растворе соляной кислоты и дальнейшее оксидирование при температурах 350^0C, 500^0C, 700^0C.

Модифицирование поверхности ЭО проводится путем нанесения тонкой полимерной пленки из полиметилсилоксана (ПМС). Для этого ЭО помещают в пенициллиновый флакон с 15-ти % раствором ПМС в хлороформе, затем удаляют растворитель путем упаривания на лампе в течение 1 часа.

Установлено, что четкой зависимости массы нанесенного ПМС от способа предварительной обработки поверхности материала не наблюдается, разброс полученных значений может объясняться погрешностями проведения эксперимента. Стоит отметить, что количество нанесенного ПМС на необработанный образец больше, чем на образцы, обработанные соляной кислотой и оксидированные. Это может быть связано как с большей адгезией ПМС к более гладкой поверхности образца, так и с изменением порозности вследствие уменьшения диаметра проволоки на стадии травления и оксидирования.

Таким образом, полученные результаты могут быть использованы для разработки новых сорбционных материалов, пригодных для решения задач экологического мониторинга.

Изучение эфирного масла травы пупавки красильной

Касьянов З.В.[1,2], Мащенко П.С.[2]
[1]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*
[2]*Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь, Россия*
E-mail: zaharyuga@gmail.com

Пупавка красильная – потенциально лекарственное растение народной медицины, всестороннее исследование которого является актуальной задачей.

Растительные эфирные масла обладают широчайшим спектром биологической активности. В литературе встречаются немногочисленные данные о составе ароматных веществ пупавки красильной [1, 2].

Образцы травы пупавки красильной заготавливали в фазу цветения в июле 2017 года в окрестностях города Перми (д. Васильевка).

Полученное эфирное масло представляет собой прозрачную подвижную жидкость желтоватого цвета, с характерным запахом пупавки. Массовая доля эфирного масла составила около 1%.

Хроматографирование проводилось в следующих условиях: газовый хроматограф Agilent 7890A с масс-спектрометром Agilent 5975C; колонка неполярная HP-5ms; ионизация осуществлялась методом электронного удара; скорость потока газа-носителя (гелий) 1 мл/мин.; деление потока 1/30; температура испарителя 280°C; температура колонки программируемая: 2 мин. 100°C, затем со скоростью 20°C/мин поднималась до 290°C и выдерживалась 25 мин.; регистрацию масс-спектров проводили по полному ионному току; полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными масс-спектрами; используемая библиотека: NIST11; настройка масс-спектрометрического детектора осуществляли по стандартной программе настройки Autotune. Перед исследованием проводилась проверка холостой пробы (растворителя – спирт этиловый 95%).

В ходе хроматографического исследования выяснилось, что основными компонентами эфирного масла пупавки красильной, произрастающей в окрестностях г. Перми, являются терпены (+)-3-карен, лимонен и борнилацетат.

Список литературы

[1] Hollá M. et al. // Journal of Essential Oil Research. 2000. Vol. 12(6). P. 714-716.
[2] Атажанова Г.А. и др. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : мат-лы VII Всеросс. конф. 24-28 апреля 2017 г. С. 266-267.

Изучение флавоноидов травы пупавки красильной

Непогодина Е.А.[2], Касьянов З.В.[1,2]
[1]*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*
[2]*Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь, Россия*
E-mail: zaharyuga@gmail.com

Пупавка красильная (Anthemis tinctoria L., Asteraceae) известна своими лечебными свойствами в народной медицине России и других стран [1]. Цель настоящей работы – изучение флавоноидного состава травы пупавки.

Образцы травы пупавки красильной заготавливали в фазу цветения в июле 2017 года в окрестностях города Перми (д. Васильевка).

Для проведения качественных реакций и хроматографического анализа использовали извлечение 70% этиловым спиртом (5,0 г сырья заливали 50 мл экстрагента и нагревали на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 45 мин.; извлечение фильтровали, сырье вновь заливали 50 мл экстрагента и операцию повторяли еще дважды; объединённые извлечения упаривали под вакуумом до 25 мл).

Качественные реакции показывали с извлечением характерные аналитические сигналы на флавоноиды. Хроматография в тонком слое сорбента в системах этилацетат-уксусная кислота-вода (7:1:2) и бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:5) при обработке парами аммиака, алюминия хлоридом 5% спиртовым и просмотре в УФ-свет при 365 нм показала несколько пятен, идентифицированных как флавоноиды, по два из которых в каждой системе совпадают по R_f со свиделелями рутином и кверцетином.

Также определение проводили методом ВЭЖХ на хроматографе «Милихром А-02» со спектрофотометрическим детектором (ЗАО «Эконова», Россия). Градиентное элюирование осуществляли на колонке «ProntoSIL 120-5-C_{18} AQ» при температуре 40°С. В качестве подвижной фазы использовали смесь перхлоратного буфера и ацетонитрила, скорость потока элюента составила 100 мкл/мин. Хроматограмму снимали в условиях многоволнового детектирования (210 нм, 220 нм, 230 нм, 240 нм, 250 нм, 260 нм, 280 нм, 300 нм). Идентификацию веществ проводили по времени удерживания и спектральным характеристикам. В качестве стандартных растворов использовали 0.01 % растворы рутина и кверцетина в этиловом спирте. Установлено содержание рутина в образце – 943.756 мкг/мл, кверцетина – 34.354 мкг/мл.

Список литературы

[1] Терентьева М.О. и др. // Вестн. Перм. гос. фармац. акад. 2017. № 19. С. 227-228.

Определение основных гидрохимических показателей карьеров на территории парка имени Ю.А. Гагарина города Челябинска

Ковина В.А., Сутягин А.А.
Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, Челябинск, Россия

В рамках решения проблемы нахождения новых водных объектов, пригодных для вовлечения в хозяйственный оборот или в рекреационную деятельность, определены основные гидрохимические показатели трех карьеров, расположенных на территории парка Гагарина в черте г. Челябинск. точка 1 – карьер вокруг Свадебного острова; точка 2 – карьер около ресторана "Шафран"; точка 3 – Голубой карьер.

Точка	pH, ед.	Жест-ть, ммоль/л	Раств. O_2, мг/л	Перман. ок-ть, мгО/л	NH_4^+, мг/л	NO_3^-, мг/л	NO_2^-, мг/л	PO_4^{3-}, мг/л
1	6.3 ±0.5	1.72 ±0.08	7.84 ±0.08	9.00 ±0.03	0.899 ±0.05	0.049 ±0.004	0.0008 ±0.0006	0.341 ±0.05
2	6.9 ±0.1	1.83 ±0.06	9.68 ±0.08	8.60 ±0.06	0.269 ±0.02	0.087 ±0.01	0.002 ±0.0009	0.011 ±0.008
3	7.2 ±0.3	1.65 ±0.03	9.20 ±0.08	2.92 ±0.04	0.074 ±0.03	0.013 ±0.006	0.0003 ±0.0005	0.009 ±0.002

Воды по характеру среды относятся к нейтральным, значения водородного показателя соответствуют требованиям к водам любого назначения.

Воды мягкие, что свидетельствует о низком содержании в системе катионов двухвалентных металлов, обуславливающих жесткость.

По содержанию растворенного кислорода воды карьеров относятся к группе чистых и даже очень чистых. Высокое содержание кислорода, возможно, обусловлено достаточной фотосинтетической активностью. Однако наблюдается превышение в 1,5 раза величины перманганатной окисляемости для вод карьеров вокруг Свадебного острова и ресторана «Шафран», что может свидетельствовать о накоплении легкоокисляемого органического вещества.

В целом, исследуемые воды карьеров характеризуются нормальным содержанием биогенных элементов (азота и фосфора). Их содержание в точках 2 и 3 не превышает количеств, допустимых нормативами ПДК. Исключение составляет карьер вокруг Свадебного острова, где наблюдается превышение содержания относительно ПДК ионов аммония, а также значительное превышение ПДК по фосфатам для вод рыбохозяйственного назначения.

Таким образом, по исследуемым показателям вода Голубого карьера может быть теоретически использована для любых целей водопользования. Вода карьеров вокруг Свадебного острова и возле ресторана «Шафран» может быть ограниченно использована в связи с превышением показателей перманганатной окисляемости, азота аммонийного и фосфатов.

Загрязнение хлорорганическими пестицидами экосистемы северо-восточной части черного моря в 2017 г.

Котов С.В.
Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: KotovSerg2013@mail.ru

Из распространенных токсикантов, загрязняющих природные воды, хлорорганические пестициды (ХОП) оказывают наиболее сильное влияние на состояние промысловых рыб и других водных организмов. Острое токсическое влияние ХОП на наиболее чувствительные гидробионты проявляется в более низких концентрациях, чем у многих других загрязняющих веществ.

В настоящем сообщении приводятся основные результаты загрязнения ХОП экосистемы северо-восточной части Черного моря, полученные в результате весенних и осенних исследований в 2017 г. Оценка содержания ХОП в пробах воды (поверхностный, 10м, придонный горизонты) и донных отложений дана по сумме наиболее распространенных ХОП: изомеров ГХЦГ (α-, γ-, β-) и метаболитов и изомеров ДДТ (n,n'-ДДЕ, o,n-ДДЕ, n,n'-ДДД, o,n-ДДД, n,n'-ДДТ, o,n-ДДТ).

В весенне-летний период в воде северо-восточной части Черного моря концентрации *хлорорганических пестицидов* (ХОП) менялись в пределах от <0,1 до 56,5 нг/л, в летне-осенний - от <0,1 до 6,0 нг/л, составив в среднем, соответственно 2,3 и 1,4 нг/л.

В весенне-летний период максимальная концентрация ХОП на уровне 6 ПДК (56,5 нг/л) обнаружена в поверхностном слое в районе мыса Железный Рог. Высокая концентрация, превысившая ПДК более чем в 4 раза (42,7 нг/л), зафиксирована в придонном слое воды по траверзу Большого Сочи. На глубине 10 метров более высокие концентрации пестицидов обнаружены в районе пос. Абрау-Дюрсо - 4,7 нг/л и по траверзу г. Туапсе – 4,0 нг/л. В летне-осенний период концентрации ХОП не превышали предельно-допустимую норму. В поверхностном слое и на глубине 10 метров наиболее высокие концентрации ХОП обнаружены по траверзу Абраусского полуострова, соответственно 6,0 и 4,7 нг/л, в придонном слое – по траверзу Большого Сочи – 5,2 нг/л.

В донных отложениях прибрежной части Черного моря в весенне-летний период концентрации *хлорорганических пестицидов* варьировали в диапазоне <0,1-23,0 мкг/кг, в летне-осенний - <0,1-0,8 мкг/кг сухой массы. В летне-осенний период наиболее высокие концентрации ХОП (0,8 и 0,7 мкг/кг) обнаружены в донных отложениях, отобранных по траверзу пос. Лазаревский и Джубга. Из определяемых ХОП в пробах донных отложений идентифицированы α-ГХЦГ, γ-ГХЦГ, n,n´-ДДЕ, n,n´-ДДД, o,n-ДДД, n,n´-ДДТ.

Гетероцепные ионообменные сорбенты на основе поливинилпиридина для обратимого извлечения хлорокомплексов благородных металлов из растворов сложного состава

Красильникова Ю.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: yu.a.krasilnikova@mail.ru

Ограниченность и исчерпаемость природных источников благородных металлов (БМ: Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au) при постоянном росте их потребления в последние десятилетия приводит к необходимости переработки «техногенных месторождений» – отвалов, хвостов обогащения и других отходов горнорудного производства. При переработке такого вторичного сырья возможно извлечение БМ в виде хлорокомплексов различными методами. Одним из таких методов является сорбция БМ на ионообменниках, обладающих высокой емкостью и селективностью. Данный метод легко сочетается с различными методами анализа, в том числе с МС-ИСП, и более экологически безопасен по сравнению с той же экстракцией.

В данной работе были исследованы поливинилпиридиниевые сорбенты с четвертичными аммонийными группами, отличающиеся числом пиридиниевых групп в мономерном звене, степенью сшивки полимерной сетки и удельной площадью поверности. Количественная сорбция всей группы БМ из слабокислых (0,25 – 1 М по HCl) растворов достигнута на сорбенте с одной пиридиниевой группой в мономерное звене. Этот сорбент обладает также более развитой пористой структурой, что способствует доступности сорбционных центров полимера.

Извлечение хлорокомплексов БМ на поливинилпиридиниевых сорбентах происходит как за счет электростатических взаимодействий с атомом азота, так и за счет вхождения π-электронов стирольных фрагментов во внутреннюю координационную сферу аналита. В связи с чем в качестве десорбирующих агентов в данных сорбционных системах были использованы водные и водно-спиртовые растворы различных комплексообразующих реагентов. Выбор состава десорбирующего раствора вели на основании литературных данных [1, 2]. Определение БМ проводили на квадрупольном масс-спектрометре
Agilent 7500c с использованием системы проточно-инжекционного ввода растворов с высоким содержанием углерода или солей, получаемых после десорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 16-03-00428.

Список литературы

[1] Di P., Davey D.E. // Talanta. 1995. Vol. 42. No. 5. P. 685-692.
[2] Fontàs C., Anticó E., Vocanson F., Lamartine R., Seta P. // Separation and Purification Technology. 2007. Vol. 54. № 3. P. 322-328.

Анализ состава латуни комплексонометрическим и фотометрическим методами

Куваева А.О.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: Mia181193@mail.ru

Латунь представляет собой двойной или многокомпонентный медный сплав, с основным легирующим элементом – цинком. В состав многокомпонентных латуней входят дополнительные легирующие элементы (Al, Fe, Mn, Pb, Ni, Si, Sn). Способы получения сплава были известны уже в Древнем Риме. Латунь характеризуется коррозионной устойчивостью и пластичностью, также носит название «вечный металл» за износостойкость и является одним из самых наиболее используемых в мире сплавом.

Цель данной работы - исследование состава латуни комплексонометрическим и фотометрическим методами.

Фотометрическое определение проводили с применением ионообменной хроматографии. Анализируемый раствор (масса навески образца 1,835 г) пропускали в 2М соляной кислоте через хроматографическую колонку с анионитом ЭДЭ -10П в Cl^-форме ионы меди, не образующие отрицательно заряженных комплексов ушли в фильтрат, а ионы цинка сорбировались анионитом. Затем для извлечения цинка через колонку пропускали воду. После хроматографического разделения меди и цинка их содержание в контрольной пробе определяли фотометрическими методами с использованием в качестве аналитических форм аммиачного комплекса меди $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и комплекса цинка с ксиленоловым оранжевым ZnH_2R^{2-}.

Комплексонометрическое определение анализируемого раствора латуни сначала проводили в смеси меди и цинка при pH 6,0 титрованием в присутствии индикатора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН), а затем определяли цинк в присутствии ПАН в отдельной порции раствора после маскирования меди тиосульфатом. Тиосульфат натрия восстанавливает медь(II) до меди(I) и образует с последней устойчивый растворимый комплекс. Медь, в свою очередь, определяли по разности. Все результаты измерений представлены в (табл. 1).

Таблица 1. Результаты измерений.

Метод определения	m(Cu), г / w(Cu)	m(Zn), г / w(Zn)	m(Me), г / w(Me)
Фотометрический	1.180 / 64%	0.650 / 35%	0.005 / 1%
Комплексонометрический	1.110 / 60%	0.725 / 40%	– / –

Современные методы определения пищевых добавок в безалкогольных напитках

Кувшинова А.Г., Соболева И.Г.
Липецкий государственный технический университет, Липецк, Россия
E-mail: miss.manu4arian2016@yandex.ru

Для изготовления продуктов питания производители чаще стали использовать пищевые добавки, которые улучшают качество выпускаемой продукции и увеличивают срок их хранения. Наиболее популярными для производства безалкогольных напитков являются консерванты: бензойная, сорбиновая кислоты и их соли; подсластители: сахарин, аспартам и ацесульфам К; красители. Они по-разному влияют на организм человека, вызывая различные серьезные заболевания, как онкология, диабет, аллергия, гипертония, заболевания сердечно-сосудистой и нервной систем и др. По нормам содержания консервантов в безалкогольных напитках не должно превышать 150 и 300 мг/кг, подсластителей – 100 – 600 мг/кг и красителей – 100 мг/кг [1]. Эти обстоятельства указывают на необходимость контроля их содержания.

Проведенный литературный обзор показал, что для определения пищевых добавок предложены различные методы аналитической химии: титриметрические, спектрофотометрические, фотометрические и хроматографические. Титриметрический метод позволяет определять высокие содержания добавок – 250-300 мг/кг. Фотометрическая методика определения основана на образовании в присутствии кислорода воздуха окрашенного комплекса, предел обнаружения которого равен 300 мг/кг [2]. Трудностью применения данных методов является идентификация индивидуальных соединений, длительность пробоподготовки и анализа. Наибольшую популярность получили хроматографические методы: высокоэффективная жидкостная хроматография, капиллярный электрофорез и газовая хроматография. Они совмещают разделение и определение, обеспечивая высокую чувствительность, селективность и универсальность при определении и оценке количественного содержания отдельных компонентов в смесях.

Целью дальнейшей работы является усовершенствование методик определения консервантов и подсластителей в безалкогольных напитках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием жидкостного хроматографа Shimadzu LC-20AD «Prominence» (Япония) со спектрофотометрическим детектором и колонкой SUPELCOSIL LC-18.

Список литературы

[1] Гигиенические требования по применению пищевых добавок. СанПиН 2.3.2.1293-03. М.: Минздрав России, 2003. С. 417.

[2] Бельтюкова С.В. Консерванты в пищевой промышленности и методы их определения / С.В. Бельтюкова, Е.О. Ливенцова // Пищевая наука и технология. 2013. № 3(24). С. 58-64.

Разработка и аналитическое применение потенциометрических сенсоров для определения диклофенака в фармацевтических препаратах

Куранов Д.Ю.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: kuranov.mitya@mail.ru

В настоящее время нестероидные противовоспалительные лекарственные препараты часто назначают в комплексной терапии заболеваний суставов и опорно-двигательного аппарата. Диклофенак является «золотым стандартом» в ревматологии и эффективность его действия служит неким эталоном при оценке показателей иных лекарственных препаратов, обладающих схожим лечебным действием. Известно, что фармацевтическая индустрия развивается и с каждым годом появляются все новые аналоги данного лекарственного средства, поэтому актуальна проблема идентификации и определения действующего вещества в лекарственных препаратах. Потенциометрический метод анализа привлекает возможностью экспрессного анализа как окрашенных, так и мутных растворов, которые могут содержать примесные компоненты (вспомогательные вещества лекарственных композиций).

Был изготовлен ряд диклофенак чувствительных жидкостных сенсоров качественно отличающихся содержанием электродноактивного вещества в фазе мембраны. Изготовлены сенсоры, содержащие в фазе мембраны ионные ассоциаты диклофенака натрия фармакопейной чистоты с трифенилметановыми красителями либо четвертичными аммониевыми солями и исследованы их аналитические характеристики по известной методике. Потенциометрические измерения водных градуировочных растворов с концентрацией диклофенака натрия $1.0\cdot10^{-6}$ – $1.5\cdot10^{-2}$ проводили на иономере ЭВ-74 при комнатной температуре, в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод.

Установлено, что жидкостные сенсоры, содержащие кристаллический фиолетовый и родамин Ж в составе ионных ассоциатов электродно активного вещества являются наиболее подходящими для экспрессного ионометрического определения диклофенака в лекарственных композициях. Выявлена закономерность влияния кислотности среды, а также количественного содержания ионного ассоциата в фазе мембраны на такие аналитические характеристики сенсоров как чувствительность, интервал линейности электродной функции и предел обнаружения. Погрешность определения диклофенака в фармацевтических препаратах методом добавок на линейном участке градуировочной характеристики не превышает 10%.

Исследование следовых количеств спиртов на ионно-дрейфовом детекторе «КЕРБЕР»

Курбанова Д.М.[1], Баберкина Е.П.[1] , Гришин С.С.[1], Гущина А.А.[1], Александрова Д.А.[1], Шалтаева Ю.Р.[2], Беляков В.В.[2]
[1] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2]*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия*

Исследован характер сигналов, регистрируемых в спектрах ионной подвижности (СИП) алифатических спиртов с молярной массой от 46 до 86 г/моль [1].

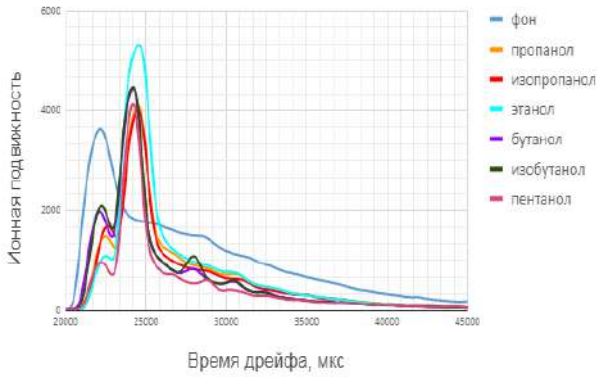


Рис. 1. Спектры ионной подвижности ряда спиртов.

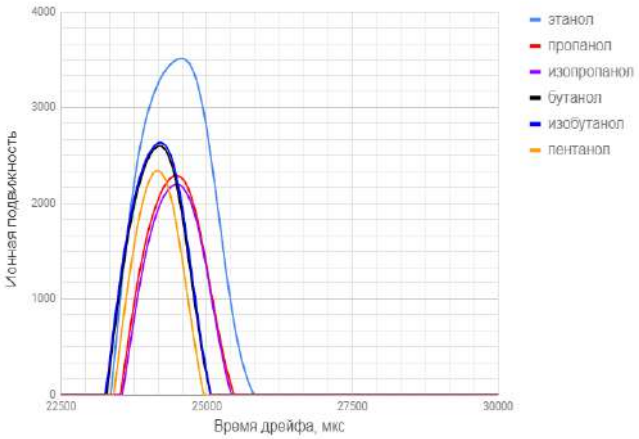


Рис. 2. Обработанные спектры ионной подвижности.

В данной работе были проанализирванны спектры этанола, пропанола-1, пропанола-2, бутанола-1, 2-метилпропанола-1 и пентанола.

Во всех спектрах указанных спиртов наблюдается сигнал в узкой области 24200-24600 мкс, отнесенный к протонированной молекуле спирта (рис. 1). Обработка спектра путем вычитания фона показала, что другие сигналы, которые могут соответствовать димерной форме спирта отсутствуют (рис. 2).

Не обнаружено существенного влияния разветвление углеродной цепи спирта на ионную подвижность в приведенном ряде спиртов.

Увеличение молярной массы спирта приводит к незначительному смещению сигнала в короткую область. Это может свидетельствовать о том, что образование алкилоксониевого иона в данном интервале молярных масс (46-86 г/моль) происходит с одинаковой скоростью.

Сигнал в СИП в области 24200-24600 мкс может служить идентификационным сигналом низкомолекулярных алифатических спиртов.

Список литературы

[1] Eiceman G. A., Kapras Z., Hill H. H. Jr. Ion Mobility Spectrometry. 3rd ed. USA, FL: Taylor&Francis, Boca Raton, CRC Press, 2014. 444 p.

Комплексообразование глицина и метионина

Луннов М.[1], Васина Я.А.[2]
[1]*Лицей № 28 им. академика Б. А. Королёва, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, Нижний Новгород, Россия*

Усиление антропогенного воздействия человеческой деятельности на биосферу приводит к тому, что тяжелые металлы выступают веществами, которые загрязняют окружающую среду, прочно встраиваясь в виде комплексных соединений, как в живой, так и неживой природе. В литературе описан случай массового отравления ртутью в Японии. Неорганические соединения ртути под действием микроорганизмов превращались в метилртуть. В тоже время некоторые металлы в комплексах с аминокислотами можно рассматривать как вещества, которые могут быть получены при очистке сточных вод от осадков, содержащих тяжелые металлы.

Целью работы являлось получение комплексов на основе природных L-α-аминокислот глицина и метионина с медью, цинком, свинцом, а также изучение физико-химических свойств данных комплексов. Изучив литературу по комплексным соединениям, провели обзор по методикам получения комплексов. Для синтеза был выбран метод осаждение комплексов из раствора, метод кристаллизации – высушивания на воздухе. Состав комплексов доказывали гравиметрическим методом. Сначала взяли навески веществ. Приготовили растворы аминокислот и солей металлов. Смешали их в стехиометрическом соотношении. Осадки отфильтровали, промыли водой и спиртом, сушили на воздухе. Затем прокалили навески комплексов в муфельной печи при T= 400-500^{0}C до постоянной массы. Расчеты показали соотношение n(MeO): n(комплекс) = 1:1. Для глицината цинка получен комплекс в растворе, кристаллическая форма не выделена. Установлено, по реакции с нингидрином отсутствие аминокислот в водных растворах комплексов. Термическую устойчивость твердых образцов исследовали в открытой системе на приборе определения температуры плавления компании Buchi M-560.

Список литературы

[1] Киселев Ю. М. Химия координационных соединений. М.: Интеграл-Пресс, 2008. 728 с.
[2] Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. В 2 т. Учеб. для вузов. М.: Высш. шк., 2001. 615 с.
[3] Яблоков В.А., Смельцова И.Л., Зеляев И.А., Митрофанова С.В. Исследование термической стабильности глицина и его комплекса с медью // Приволжский науч. жур. 2007. №4. С.115-121.

Применение флотационной деэмульсификации в микроэкстракционном концентрировании диэтилфталата из этилового спирта

Крылов В.А., Мосягин П.В., Мысягина Е.А., Смирнова Л.В.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mospv@mail.ru

Диэтилфталат используется в качестве денатурирующей добавки для этанола, полученного не из пищевого сырья. Актуальность определения диэтилфталата обусловлена необходимостью контроля происхождения этанола.

В качестве пробоподготовки выбран метод жидкофазной микроэкстракции с диспергированием экстрагента, позволяющий проводить эффективное абсолютное и относительное концентрирование. Для решения проблемы растворения экстрагента в этаноле предложено предварительное растворение спирта в бидистиллированной воде. Существенным ограничением выбранного метода является стадия деэмульсификации, обычно реализуемая с помощью центрифугирования, что ограничивает возможность автоматизации, вызывает риск разрушения стеклянных ампул для микроэкстракции, уменьшает экспрессность пробоподготовки. Для решения данной проблемы предложено проводить деэмульсификацию флотационным методом. В этом случае микрокапли экстракта сорбируются пузырьками барботируемого воздуха, достигают поверхности водной фазы и агрегируют.

Разработана методика высокочувствительного газохроматографического определения диэтилфталата в этаноле. Разделение компонентов пробы проводилось с помощью кварцевой капиллярной колонки с неполярной неподвижной фазой, регистрация примесей – пламенно-ионизационным детектором. Проведено сравнение эффективности концентрирования при создании эмульсии разными способами: ультразвуком, веществом-диспергентом, перемешиванием и шприцевым диспергированием air-assisted. Наибольшую эффективность показало ультразвуковое диспергирование. В качестве экстрагента применен *п*-ксилол. Он удовлетворяет требованиям к экстрагентам, обладает невысоким значением давления насыщенных паров, что важно для снижения потерь экстракта при флотационной деэмульсификации. Диспергирование экстрагента и разрушение эмульсии проводили в ампуле, позволяющей барботировать воздух из капилляра, находящегося в нижней части ампулы. Процесс деэмульсификации автоматизирован с помощью портативного насоса ПУ-2Э. Сбор экстракта проводился в капилляре, припаянном к верхней части ампулы. Установлено, что агрегирование фазы экстракта происходит за 1 минуту, что в 8 раз быстрее, чем при использовании центрифугирования. Достигнуты коэффициенты концентрирования 30–100, предел обнаружения диэтилфталата $5\cdot10^{-2}$ – $7\cdot10^{-3}$ мг/л.

Новый подход к микроэкстракционному выделению нестероидных противовоспалительных препаратов за счет образования глубоких эвтектических растворителей

Нечаева Д.В., Шишов А.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: nechaeva.dv@gmail.com

Недавно в аналитической практике появился новый вид эффективных экологически безопасных растворителей, называемых глубокие эвтектические растворители. Они представляют собой аналоги ионных жидкостей, полученные путем смешения донора и акцептора водородной связи, образование которой приводит к существенному понижению температуры плавления подобной системы. Такие растворители хорошо зарекомендовали себя в разных областях аналитической химии, в том числе в качестве эффективных экстрагентов.

На сегодняшний день большинство подходов, основанных на использовании эвтектических растворителей в качестве экстрагентов, включают предварительную процедуру их изготовления с последующим использованием готовых смесей.

В данном исследовании впервые в аналитической практике предлагается новый подход к микроэкстракционному выделению аналитов из сложных матриц не в предварительно синтезированные глубокие эвтектические растворители, а за счет их образования, когда экстрагентом служит акцептор водородной связи, а аналитом – донор.

Данный подход иллюстрируется на примере определения нестероидных противовоспалительных препаратов в биологических жидкостях и пищевых продуктах. В качестве аналитов используются такие препараты как: деклофенак, кетопрофен, флурбипрофен и мефенамовая кислота, широко применяемые в медицине и ветеринарии. В качестве экстрагента и акцептора водородной связи выступает природный ментол, что делает данный подход экологически безопасным. Разработанные микроэкстракционные подходы успешно использованы для дальнейшего ВЭЖХ-УФ детектирования аналитов.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект № 18-73-00111) за финансирование исследований.

Изучение условий комплексообразования кобальта с роданидом в водно-ацетоновой среде

Плетнева Д.В., Працкова С.Е.
Челябинский государственный университет»,
Челябинск, Россия
E-mail: se_pratskova@mail.ru

Актуальность данной работы заключается в том, что кобальт широко применяется в металлургии для производства специальных сталей и сплавов. Он придает сталям высокую твердость, термостойкость и кислотоупорность. Данный элемент входит в состав ряда магнитных сплавов. Кобальт используется как катализатор при различных химических процессах.

Для аналитической химии интерес представляет комплексные соединения роданида кобальта синего цвета, образующиеся в неводных растворителях, так как в водных растворах эти комплексы распадаются. Хотя спектрофотометрический метод определения кобальта в виде роданидного комплекса известен давно, но еще недостаточно изучен.

Исследования проводились на спектрофотометре ПЭ-5300В при выбранной длине волны 540 нм. Установлено, что окраска комплекса в водно-ацетоновых растворах устанавливается сразу, постоянное значение оптической плотности сохраняется длительное время. Спектр поглощения роданидного комплекса кобальта характеризуется максимумом при 590 нм, молярный коэффициент погашения равен $2.06 \cdot 10^3$. Найдено предельное значение оптической плотности в водно-органических растворах комплекса в интервале концетраций соляной кислоты 10^6 – 0.5 М, оптимальная концентрация роданида калия в конечном объеме 1 М.

Особенности экстракции синтетических красителей различными экстрагентами

Плешак Е.М.[1], Лещев С.М.[2], Полянских Е.И.[1], Белышева Л.Л.[1],
[1]*Научно-практический центр гигиены, Минск, Беларусь*
[2]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
E-mail: epleshak@mail.ru

Синтетические красители (СК) широко применяются в пищевой промышленности. Они отличаются стойкостью, большим разнообразием ассортимента, чистотой, постоянством цвета, низкой стоимостью. Но в то же время основным недостатком является слабая изученность влияния этих соединений на биохимические процессы организма человека. Для эффективного контроля СК в пищевых продуктах необходима разработка экспрессных методов анализа. Целью работы было изучение экстракции СК следующими жидкими ионообменниками: триоктиламин (ТОА) и триоктилметиламмоний хлорид (ТОМАХ), растворенными в хлороформе и толуоле. Высокие экстракционные свойства ТОА и ТОМАХ, малая растворимость в воде являются преимуществами использования их в качестве экстрагентов. К достоинствам экстракции можно также отнести простоту аппаратного оформления, быстроту установления равновесия.

Были использованы в работе следующие красители: Е102 (тартразин), Е104 (желтый хинолиновый), Е110 (желтый солнечный закат), Е122 (азорубин), Е123 (амарант), Е124 (понсо 4R), Е128 (красный 2G), Е129 (красный очаровательный АС), Е132 (индигокармин), Е133 (блестящий синий), Е142 (зеленый S), Е143 (зеленый прочный FCF), Е151 (бриллиантовый черный PN). Исходные водные растворы СК (10^{-3}М) были приготовлены исходя из чистоты реактивов, путем разбавления получили рабочие растворы (10^{-4} М). Также варьировалось значение pH водных растворов СК (от 1,0 до 8,5) в случае экстрагента ТОА. При использовании ТОМАХ было установлено pH на уровне 3,0. Определение содержания СК в фазах проводилось методом фотометрии.

Выявлено, что в области концентраций экстрагентов от 10^{-2} М до $2\cdot10^{-3}$ М коэффициенты распределения (D) красителей составляют от 1 до 150, степени извлечения (R) варьируются от 15 до 99%. В случае ТОА полнота извлечения красителей достигается при pH менее 3,8. Установлено, что растворы ТОА и ТОМАХ в хлороформе значительно более эффективно извлекают СК, чем толуольные.

В результате работы были сделаны выводы: ТОА является лучшим ионообменником, поскольку СК могут быть количественно реэкстрагированы при pH более 8 с одновременным удалением как гидрофобных, так и гидрофильных компонентов матрицы. ТОМАХ может быть эффективно применен для экспресс-тестов на содержание СК.

Вольтамперометрическая сенсорная система для распознавания триптофана на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированных композитами полиариленфталида с α-, β- и γ-циклодекстринами в биологических жидкостях

Проворова Ю.Р., Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: provorova-96@mail.ru

Триптофан (Трп)- представляет собой α-аминокислоту, которая используется в биосинтезе белков. Дисбаланс L-Трп в организме человека может вызвать ряд хронических заболеваний. Наряду с широко применяемыми методами распознавания и определения энантиомеров (хиральная хроматография, капиллярный электрофорез и др.) в последнее время возрос интерес к к вольтамперометрии и вольтамперометрическим сенсорам, которые являются более чувствительными и универсальными по сравнению с потенциометрическими.

В работе подробно изучены условия регистрации вольтамперограмм энантиомеров L- и D- Трп, разработаны методики их распознавания и определения в плазме крови и моче с использованием вольтамперометрических сенсоров на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного композитами ПАФ с α-,β- γ-циклодекстринами.

Данные сенсоры проявляют селективность и высокую чувствительность к энантиомерам Trp в многокомпонентных растворах, в рацемических смесях, что позволяет использовать их для экспресс-анализа биологических жидкостей.

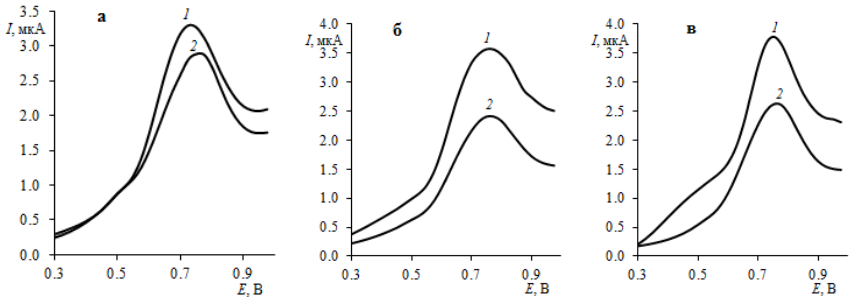


Рис. 1. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы D- (*1*) и L-Трп (*2*) в растворе плазмы крови на СУЭ/ПАФ/α-ЦД (а), СУЭ/ПАФ/β-ЦД (б), СУЭ/ПАФ/γ-ЦД (в) (*c* = 0.06 мМ, pH 6.86, 20 мВ/с).

Избирательное экстракционно-спектрофотометрическое определение золота (III) непосредственно в органической фазе

Кушназаров П.И., Гиясов А.Ш., Понамарёва Т.В., Бекназарова И.Х., Рахимова Л.С.
Ташкентский государственный технический университет им. И. Каримова, Ташкент, Узбекистан
E-mail: tatyana111183@mail.ru.

В результате исследования разработан новый высокоизбирательный, ускоренный и простой экстракционно-спектрофотометрический метод определения золота непосредственно в органической фазе [1]. Установлено, что золото (III) экстрагируется хлороформом из сильнокислой среды в присутствии хлорид-ионов и ДМФА по гидратно-сольватному механизму. Изучено влияние посторонних ионов, которые не мешают определению золота в больших кратных количествах. Разработанный метод проверен на анализе производственных растворов, концентратов и пород без отделения сопутствующих элементов. Метод отличается простотой выполнения, высокой избирательностью и экспрессностью.

Методика определения золота в чистых растворах: в мерные цилиндры ёмкостью 25 мл с притёртой пробкой вносят анализируемый раствор, содержащий 10 – 1000 мкг золота (III), разбавляют до 7 мл дистиллированной водой, приливают 1 мл HCl (d = 1,19), 2 мл ДМФА, 10 мл хлороформа и встряхивают 5 – 10 сек. Затем смесь переливают в делительную воронку, экстракт фильтруют в кювету через фильтровальную бумагу и измеряют оптическую плотность при 315 нм относительно холостого опыта.

Концентрацию золота в экстракте определяли спектрофотометрическим методом.

Таблица 1. Определение золота в производственных растворах (n = 4; p = 0,95).

Содержание золота в производственном растворе, мг/л	Найдено $(\bar{x})$ золота, мг/л	Sr	$\Delta_{\bar{x}}$	$\pm\frac{\Delta x}{x}\cdot 100$
1.60	1.55	0.0160	± 0.039	± 2.50
15.20	15.30	0.0094	± 0.220	± 1.50
45.00	45.50	0.0056	± 0.410	± 0.990
101.00	101.60	0.0075	± 1.220	± 1.20
142.50	142.30	0.0094	± 2.134	± 1.50

Таким образом, разработанный метод экстракционно-спектрофотометрического определения золота рекомендуется для анализа производственных растворов, сточных вод, концентратов, руд, пород и других сложных по химическому составу материалов без отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе.

Список литературы

[1] Рахматуллаев К., Гиясов А.Ш. Экстракционно-фотометрическое определение золота (III) метиленовым голубым // Узбекский химический журнал. 1989. №3. С.5-7.

Умягчение артезианских вод полученным сульфокатионитом на основе дифенилоксида и фурфурола (СКДФ)

Турабджанов С.М., Юсупова Д.А., Понамарёва Т.В., Рахимова Л.С.
Ташкентский государственный технический университет им. И.Каримова. Ташкент, Узбекистан
E-mail: latofat.2011@mail.ru.

В настоящее время для корректировки качества воды применяют различные виды ионообменных смол. Полученный авторами сульфокатионит на основе дифенилоксида и фурфурола (СКДФ), с использованием местного сырья был испытан в процессах умягчения артезианской воды, в результате чего жёсткость и щёлочность воды значительно снизились [1]. Данный сульфокатионит СКДФ в процессе водоподготовки способен при определённых условиях извлекать из воды растворённые формы железа за счёт его высокой селективности к поливалентным ионам. Это даёт возможность совершенствовать нормативные основы производства. При этом, наряду с достижением высокого значения полной обменной ёмкости резко снижается количество регенераций фильтра в сутки и сокращается количество сточных вод. Испытание данного катионита заключалось в умягчении жёсткой воды из артезианской скважины, через катионит СКДФ.

Таблица 1. Характеристика умягчающей способности катионита СКДФ.

Параметры	Ед. изм.	СКДФ
Полная рабочая емкость	г-экв/м^3	4150
Жесткость воды на входе	мг-экв/дм^3	6.8
Жесткость воды при выходе	мг-экв/дм^3	0.5 – 2.5
Количество обработанной воды за фильтроцикл	м^3	19.76 – 29.95
Длительность фильтроцикла	ч	65.87 – 99.83
Регенерация, 3 % H_2SO_4 - удельный расход - объем раствора за фильтроцикл	 г/г-экв дм^3	 1.13 61.0

Полученные результаты свидетельствуют о том, что испытуемый катионит СКДФ обладает достаточно высокой способностью к умягчению воды. Использование полученного катионита позволяет повысить производительность оборудования, снизить объем сбрасываемых сточных вод и, в случае необходимости, производить частичную деминерализацию отработанного регенерационного раствора без применения каких-либо реагентов.

На основании полученных данных рекомендовано использование сульфокатионита СКДФ в процессах деминерализации производственных вод.

Список литературы

[1] Рахимова Л.С., Туробжонов С.М. Синтез и исследование структуры монофункционального сульфокатионита // Узбекский химический журнал. 2015. №2. С.28-31.

Высокочувствительное газохроматографическое определение фосфорсодержащих пестицидов в вине с использованием жидкофазной микроэкстракции

Селивёрстов М.Е., Смирнова Л.В., Мосягин П.В., Грубов Р.Е.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Использование гербицидов, инсектицидов, фунгицидов привело к накоплению остаточных количеств пестицидов в продуктах потребления, в частности, в винно-водочной продукции. Разработанные ранее методы определения пестицидов, которые базируются на использовании хромато-масс-спектрометрии с жидкофазной макроэкстракцией, а также метода капиллярного электрофореза в сочетании с твердофазной экстракцией токсикантов в винах недостаточно чувствительны.

Для обнаружения фосфорсодержащих пестицидов в объектах окружающей среды, продовольственном сырье и продуктах питания, необходима разработка более чувствительных методик, что предусматривает проведения предварительной подготовки образцов, такой как концентрирование веществ.

В данном исследовании для концентрирования фосфорсодержащих пестицидов предложен метод жидкофазной микроэкстракции, представляющий собой экстракцию в капли растворителя при ультразвуковом диспергировании экстрагента. Определение примесей проводили методом газовой хроматографии, для регистрации примесей были использованы пламенно-фотометрический, электронозахватный и пламенно-ионизационный детекторы.

При использовании трихлорметана в качестве экстрагента были получены достаточно высокие коэффициенты концентрирования для фосфорсодержащих пестицидов (для хлорпирифоса коэффициент концентрирования составил 460) из чего следует, что эффективное концентрирование возможно с применением хлороформа.

Исследовано влияние на степень извлечения исследуемых примесей содержание этилового спирта. Достигнуты пределы обнаружения при макроэкстракции $2 \cdot 10^{-2}$ мг/л, при микроэкстракционном концентрировании с диспергированием экстрагента $3 \cdot 10^{-4}$ мг/л. С помощью метода микроэкстракционного концентрирования с ультразвуковым эмульгированием были проанализированы несколько образцов белых сухих вин, концентрация хлорпирифоса в образцах составила $(3\text{-}5) \cdot 10^{-3}$ мг/л.

Проект выполнен при финансовой поддержке гранта Нижегородской области в сфере науки, технологий и техники «Разработка высокочувствительного определения техногенных примесей в слабоалкогольных напитках (шампанское, красное, белое вино) для контроля качества отечественной и зарубежной продукции» (договор № 6 от 26.12.17).

Влияние кислотности среды на сорбцию хлоридных комплексов Pd (II) и Pt(IV) СЭПЭИ 0.34

Синельщикова А.Р.[1], Капитанова Е.И.[1], Петрова Ю.С.[1], Неудачина Л.К.[1], Пестов А.В.[1,2]
[1]*Уральский федеральный университет имени Первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
E-mail: like_i@mail.ru

Широкое использование платиновых металлов в ювелирной промышленности, электронике, химической промышленности (химически стойкие металлы, катализаторы, другие химические процессы) приводит к увеличению добычи и повторному использованию этих металлов. В связи с этим присутствует необходимость извлечения и разделения ионов платиновых металлов. Одним из современных и быстроразвивающихся методов является сорбция.

В данной работе изучается влияние кислотности среды на сорбцию ионов Pd (II) и Pt (IV) сульфоэтилированным полиэтиленимином(СЭПЭИ) со степенью замещения 0.34. Исследуемый сорбент представляет интерес, так как имеет активные центры. Соответственно, можно предположить возможность извлечения ионов металлов из растворов. Анализируемый сорбент синтезирован в лаборатории органических материалов Института органического синтеза УрО РАН под руководством к.х.н. А.В, Пестова. Сорбент получен путём полимераналогичных превращений методом «синтез в геле». Эксперимент проводился методом ограниченного объема. В ходе исследования измерялась сорбция ионов Pd (II) и Pt (IV) при изменении кислотности растворов от 0.5 до 5.0 (рис. 1).

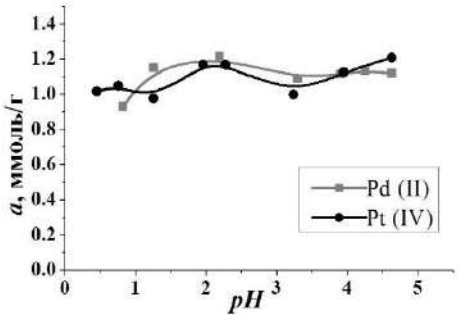


Рис. 1. Влияние pH на сорбцию благородных металлов СЭПЭИ со степенью модифицирования 0.34 для системы Pd (II)–Pt (IV).

В ходе эксперимента подтвердилась возможность извлечения ионов платиновых металлов из растворов с pH от 0.5 до 5.0 СЭПЭИ 0.34. При этом наблюдается флуктуация значений сорбции ионов Pd (II) и Pt (IV) от 0.9 до 1.2 ммоль/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления №211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006.

Количественное определение молибдена в качестве катализатора в реакции окисления иодид-иона перекисью водорода

Сиренко О.Е., Працкова С.Е.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: se_pratskova@mail.ru

Одной из важнейших проблем современности является проблема загрязнения окружающей среды металлами. Большинство металлов очень опасны, так как они способны накапливаться, и образовывать высокотоксичные металлосодержащие соединения. Чтобы определить загрязняющие вещества используют различные методы аналитической химии, например, титриметрия, гравиметрия, полярография и самый распространённый – спектрофотометрия.

Перед нами была поставлена цель: изучить каталитические возможности молибдена и предложить способ количественного определения данного металла кинетическими методами.

Реакция меджу иодид-ионом и перекисью водорода в кислой среде протекает по уравнению:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ = 2H_2O + I_2.$$

Данная реакция протекает с индукционным периодом, продолжительность которого находится в обратной зависимости от концентрации катализатора, т.е. молибдена.

Исследования проводились на спектрофотометре ПЭ-5300В при выбранной длине волны 580 нм. Были подобраны оптимальные условия проведения методики: концентрация иодида калия в растворе 0.0006 М, концентрация перекиси водорода 0.0006 М, серной кислоты 0.08 М.

Калибровочный график строят в координатах: концентрация молибдена – тангенс угла наклона кинетической кривой. Можно также измерить индукционный период реакции и построить график в координатах: концентрация катализатора – величина, обратная индукционному периоду. Молебден можно определить данным способом при концентрации его в растворе до 0.08 мкг/мл с ошибкой ± 5 %. Продолжительность определения 20 минут.

Определению мешают: Fe(III), Cd(II), F^-, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}.

Возможности применения эмульсионного микроэкстракционного концентрирования в сочетании с ионной хроматографией при определении хлоруксусных кислот

Сироткин Р.Г., Елипашева Е.В., Крылов В.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: roman_sirotkin94@mail.ru

Метод микроэкстракционного концентрирования стал широко применяться в аналитической химии в последнее время. Его активному развитию способствуют очевидные преимущества данного метода перед классической экстракцией (макроэкстракцией) – более высокая эффективность концентрирования, меньший расход экстрагентов, возможность автоматизации. Микроэкстракция в сочетании с методами газовой и жидкостной хроматографии находит применение в том числе в анализе объектов окружающей среды.

Вопрос качества питьевой воды на сегодняшний день не утратил актуальности. Вода из природных источников подвергается серьезным антропогенным нагрузкам, в результате которых происходит её загрязнение различными примесями, в том числе хлоруксусными кислотами. Ввиду их низкого содержания в образцах воды необходимо значительное снижение предела обнаружения, которое достигается применением микроэкстракционного концентрирования.

Разработана ионохроматографическая методика определения моно-, ди- и трихлорацетат-ионов с предварительным микроэкстракционным концентрированием. В качестве экстрагентов рассмотрены метилтретбутиловый (МТБЭ) и диэтиловый эфиры. Разработаны два способа эмульсионного микроэкстракционного концентрирования: 1) с последующим центрифугированием; 2) с последующим температурно-программируемым концентрационным пересыщением. Оптимальным является первый способ с применением метилтретбутилового эфира в качестве экстрагента. Достигнутые пределы обнаружения составили 0.02 (моно- и дихлоруксусная кислоты) и 0.03 мг/л (трихлоруксусная кислота). Методика апробирована при анализе проб водопроводной воды, взятых из разных районов г. Нижнего Новгорода. Превышения показателей ПДК по моно-, ди- и трихлоруксусной кислотам не зафиксировано.

Спектрофотометрическое исследование растворов, содержащих сульфенамид Ц и 2-меркаптобензтиазол

Скороходов В.Д., Иванкина О.М., Курунина Г.М.
Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, Волжский, Россия,
E-mail: galina1@mail.ru

Сульфенамид Ц (САЦ) является ускорителем вулканизации и применяется при производстве шин и других резино-технических изделий. Производят его методом окислительной конденсации пероксидом водорода из 2-меркаптобензтиазола (2-МБТ) и циклогексиламина [1]. Во избежание перерасхода окислителя важно осуществлять контроль хода процесса. Для количественного определения содержания 2-МБТ в реакционной массе можно применять спектрофотометрический метод анализа [2]. Для выбора условий определения были сняты УФ-спектры поглощения растворов САЦ и 2-МБТ в изопропиловом спирте. Максимумы поглощения САЦ и 2-МБТ не совпадают, следовательно, их в реакционной массе можно определять раздельно. На рис. 1 представлены УФ-спектры растворов 2-МБТ.Для построения калибровочного графика были приготовлены растворы 2-МБТ с концентрациями 0.05 – 0.3· 10^{-4} моль/л (рис. 2).Диапазон измерений массовой доли 2-МБТ по данной методике составляет от 0.20 до 3.00 %. Методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью для 2-МБТ ±0.6% при доверительной вероятности P = 0.95.

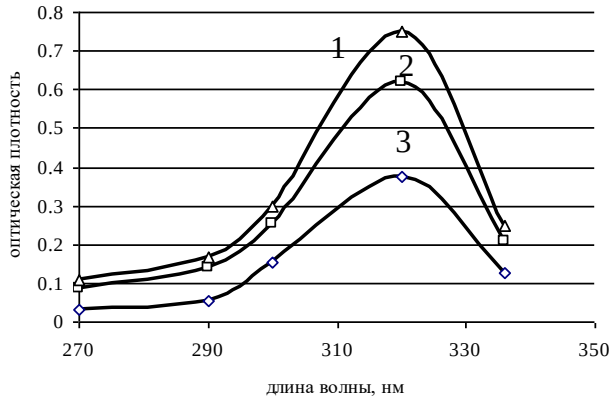


Рис. 1. УФ-спектры поглощения 2-МБТ в изопропиловом спирте.
1– концентрация 0.3·10^{-4}моль/л;
2 – 0.25·10^{-4} моль/л; 3 –0.15·10^{-4} моль/л

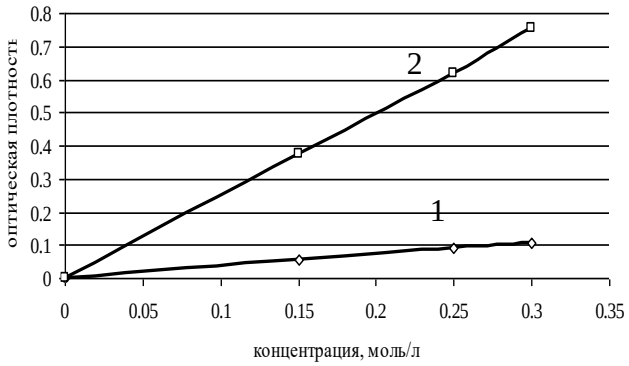


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов 2-МБТ от концентрации.
1 - длина волны 280 нм, 2 – длина волны 320 нм

Список литературы

[1] Бутов Г.М., Иванкина О.М., Крякунов М.В., Рудакова Т.В. Химия и технология ускорителей вулканизации бензтиазольного типа, Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2013 г. 196 с.

[2] Зорина Г.И., Курунина Г.М., Синьков А.В., Бутов Г.М. Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа: учеб. пособ.(гриф); ВПИ (филиал) ВолгГТУ. Волгоград, 2014. 112 с.

Метод разделяющего трассера для оценки остаточной нефтенасыщенности кернового материала

Слепцов Н.С.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: sleptsov.nikolay@yandex.ru

В основу трассерного метода положен процесс введения в контрольную нагнетательную скважину заранее оговоренного объёма меченой жидкости.

Целью данной работы является определение остаточной нефтенасыщенности кернового материала на основе трассерных исследований и подбор оптимальных условий для наиболее полного извлечения нефти из кернового материала.

Главной ключевой идеей является коэффициент распределения трассера. Этот термодинамический параметр может быть точно измерен в лаборатории в воссозданных условиях пласта. Теория SWTT (трассерного теста одиночной скважины) основана на простой хроматографической теории, в которой пласт с его неподвижной остаточной нефтью действует как хроматографическая колонка, вызывающая разделение трассеров. Когда в скважину вводят воду, содержащую разделяющий и неразделяющий трассеры, разделяющий трассер, растворимый как в воде, так и в нефти, будет задерживаться по отношению к неразделяющему трассеру [1]. Чтобы определить остаточную нефтенасыщенность кернового материала были построены зависимости выхода площадей пиков компонентов от номера пробирки.

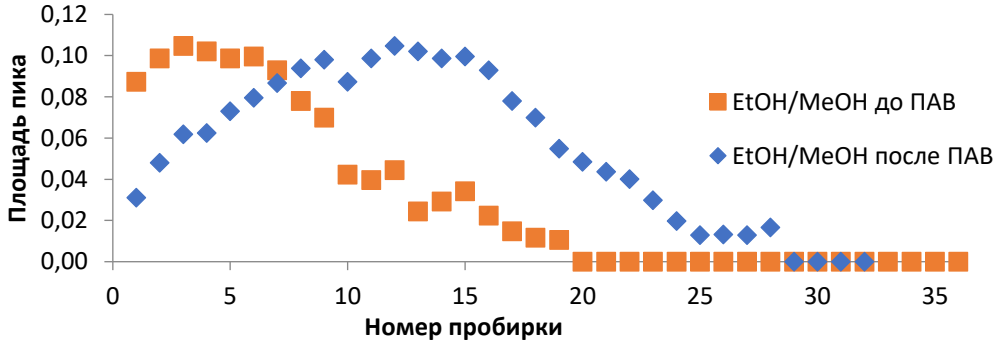


Рис. 1. Нормализованные данные газовой хроматографии пластового рассола по этанолу до и после извлечения остатков нефти.

Результаты показывают, что с увеличением остаточной нефтенасыщенности пик неразделяющего трассера смещается влево, и, следовательно, расстояние разделения увеличивается. Это происходит, потому что более высокая остаточная нефтенасыщенность приводит к более эффективной локализации трассера, которая находится ближе к скважине. Данную зависимость можно наблюдать на рисунке 1.

Список литературы

[1] Deans H.A., Carlisle C.T. "Single Well Tracer Test in Complex Pore Systems". SPE Fifth Symposium on Enhanced Oil Recovery. 1986. P. 5 – 11.

Изучение реакции комплексообразования цинка с ксиленоловым оранжевым

Соловьева А.Д., Працкова С.Е.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail:se_pratskova@mail.ru

Реакция комплексообразования цинка с ксиленоловым оранжевым используется в количественных анализах лекарственных средст неорганической природы (определение ионов алюминия), применяется в биологических исследованиях, например, при изучении обмена цинка в организме и выяснения роли этого микроэлемента в жизнедеятельности животных и растений.

Целью работы являлось изучение химизма реакции комплесообразования цинка с ксиленоловым оранжевым в различных средах.

Исследования проводились на спектрофотометре ПЭ-5300В при выбранной длине волны 570 нм.

Образование комплекс металл-реагент проводили при pH от 3 до 7, используя ацетатный и уротропиновый буферные растворы. Максимальное образование комплекса приходится на pH 5,9 в среде ацетатного буферного раствора и pH 6,9 в условиях уротропинового буферного раствора. Выход комплекса в среде уротропинового буферного раствора меньше, но добавление раствора хлорида натрия приводит к его увеличению.

Для определения состава комплекса цинка с ксиленоловым оранжевым использовали метод изомолярных серий. Установили соотношение металл-реагент в комплексе M:R = 1:1 как в ацетатном, так и в среде уротропинового буферного раствора. Так же по методу Астахова определили число выделившихся в ходе реакции комплексообразования числа протонов, которое составило 2 в случае с ацетатным буфером и 1 – с уротропиновым буфером.

Изучая кинетику комплекса цинка, было выяснено, что комплекс устойчив в течение нескольких часов и в том, и в другом буфере.

При коплексонометрическом титровании было замечено, что относительная ошибка определения меньше при использовании ацетатного буферного раствора, это говорит о том, что данный буферный раствор больше подходит для количественного определения цинка, чем уротропиновый.

Микроэкстракционное выделение антибиотиков в глубокие эвтектические растворители с последующим ВЭЖХ определением

Степанова К.А., Тимофеева И.И.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kiwi_k@bk.ru

Фторхинолоны – класс антибиотиков, которые широко используются как для профилактики, так и для лечения различных заболеваний у животных. Чрезмерное применение антибиотиков в сельском хозяйстве имеет серьёзные последствия для общественного здравоохранения, поскольку приводит к появлению устойчивых к лечению штаммов бактерий и генов резистентности, которые могут передаваться людям, потребляющим такую продукцию животноводства [1]. Таким образом, мониторинг остатков антибиотиков в продуктах питания является важной задачей аналитической химии.

В настоящей работе предложен новый вариант микроэкстракции антибиотиков в глубоко эвтектические растворители (ГЭР). Процедура пробоподготовки включает в себя нагревание и перемешивание пробы с сухой четвертичной аммониевой солью с последующим добавлением спирта и образованием ГЭР in situ. Такая последовательность операций обеспечивает высокие коэффициенты концентрирования за счет высаливающего эффекта используемой соли. Полученный после центрифугирования экстракт с выделенными в него целевыми аналитами анализировали с помощью ВЭЖХ с флуориметрическим типом детектированием (ВЭЖХ-ФЛ). Предложенный вариант микроэкстракции был успешно применен для ВЭЖХ-ФЛ определения офлоксацина и флероксацина в мясных продуктах. Разработанный подход относится к числу экологически безопасных за счет использования ГЭР, состав которых исключает наличие токсичных прекурсоров.

Список литературы

[1] World Health Organization. Tackling antibiotic resistance from a food safety perspective in Europe, Europe.

Исследование возможности повышения чувствительности реакции взаимодействия аминокислот с нингидрином в присутствии гидриндантина

Суркова А.А., Пиль Л.И.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
E-mail: l_pil@mail.ru

Аминокислоты как основные составные части белков участвуют во всех жизненных процессах. Незаменимые аминокислоты не могут синтезироваться в организме и поступают только с пищей. Для количественного спектрофотометрического определения α-аминокислот применяют реакцию с нингидрином. Отдельные аспекты данной реакции: температура, длительность нагрева, pH раствора, концентрация нингидрина, растворители различными авторами трактуются по-разному. Были изучены и оптимизированы условия проведения этой реакции. Одним из факторов, влияющим на величину аналитического сигнала, является pH. Для изучения данной зависимости использовали раствор нингидрина в диметилсульфоксиде с различными значениями pH, которые регулировали добавлением к ацетатному буферному раствору ледяной уксусной кислоты или гидроксида натрия. Наибольшее значение оптической плотности наблюдается при pH 8.1. Реакция взаимодействия α-аминокислот с нингидрином идет при нагревании на кипящей водяной бане. Была изучена зависимость абсорбционности от времени нагревания раствора. В интервале от 7 до 10 минут оптическая плотность имеет максимальное значение и не изменяется. Для проведения анализа выбрано время нагревания 9 минут. Была изучена зависимость аналитического сигнала от концентрации нингидрина. Оптимальная концентрация 1.4 мкг/см^3.

Для исследования возможности повышения чувствительности реакции взаимодействия аминокислот с нингидрином реакцию проводили в присутствии гидриндантина. Наиболее рационально использовать раствор нингидрина с концентрацией гидриндантина 3.9 мг/см^3, это способствует значительному увеличению аналитического сигнала при минимальном избытке реагента. В присутствии гидриндантина оптимальное время нагревания 8 минут, величина pH 8.05. Реакция взаимодействия аминокислоты с реагентом протекает при нагревании в относительно концентрированном растворе. Проверено влияние на аналитический сигнал объема раствора, в котором протекает реакция при нагревании. После охлаждения растворы разбавляли до одинакового объема. Максимальный аналитический сигнал наблюдается при объеме 3 см^3.

Для увеличения чувствительности реакции также изучали нингидриновую реакцию в присутствии восстановителя – аскорбиновой кислоты. Были рассчитаны пределы обнаружения для разрабатываемой методики и методики с применением аскорбиновой кислоты. Гидриндантин в большей степени увеличивает аналитический сигнал, чем аскорбиновая кислота. тангенс угла наклона градуировочного графика для определения глицина в присутствии аскорбиновой кислоты равен 0.0519, а в присутствии гидриндантина 0.0651. Предел обнаружения глицина в присутствии аскорбиновой кислоты 0.0974 мкг/см^3, а в присутствии гидриндантина 0.0645 мкг/см^3.

Исследование миграции диалкил-*о*-фталатов из пластиковых емкостей

Тарасова К.А.[1], Буланова С.А.[2]
[1]*Школа юного исследователя Института прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

Эфиры *о*-фталевой кислоты (фталаты) нашли широкое применение в современном мире. Часто они используются в качестве пластификаторов полимеров, откуда эти вещества диффундируют в воду, пищу, воздух. Фталаты являются канцерогенными соединениями. Поэтому для их контроля используют высокочувствительные методы, в основном хромато-масс-спектрометрию с предварительным концентрированием смесей.

Определение следовых количеств токсикантов в различных объектах требует проведения предварительной подготовки образцов, предусматривающей концентрирование веществ. В нашем исследовании для концентрирования фталатов предложен метод экстракции.

Показано, что эффективное концентрирование диалкил-*о*-фталатов возможно с применением экологичного растворителя - гексана. Для сравнения были рассмотрены другие экстрагенты (бензол, фреон-113 и т.д.). В ходе работы выявлена зависимость миграции диалкил-*о*-фталатов в воду от времени из различных емкостей, изготовленных с использованием полимерных материалов (полипропилен, силикон и т.д.).

Глубокие эвтектические растворители как новый вид диспергатора в дисперсионной микроэкстракции. Полностью автоматизированный проточный спектрофотометрический метод определения хрома (VI) в природной воде и жидких пищевых продуктах

Терно П.В., Шишов А.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: pt1999@mail.ru

Важным направлением современной аналитической химии является поиск новых, экологически безопасных растворителей в качестве аналогов широко используемых органических токсичных веществ. Такими растворителями могут быть недавно появившиеся в аналитической практике глубокие эвтектических растворители (ГЭР) [1]. Эти вещества представляют собой аналоги ионных жидкостей, полученные путем смешивания донора и акцептора водородной связи. Подобные системы имеют температуры плавления существенно ниже температур плавления исходных компонентов.

Данные растворители обладают рядом преимуществ, таких как экологическая безопасность, высокая растворяющая способность, совместимость с большинством аналитических приборов. Кроме того, большинство ГЭР хорошо смешиваются с собой, однако способны растворять неполярные органические вещества. Последнее свойство может быть эффективно использовано для использования ГЭР в качестве эффективных диспергаторов в дисперсионной микроэкстракции, вместо широко используемых органических растворителей. Как известно, процедура дисперсионной микроэкстракции включает инжекцию неполярного экстрагента в органическом водорастворимом растворителе – диспергаторе в водную пробу. В качестве диспергаторов широко используются такие растворители как метанол, ацетон, ацетонитрил. Это приводит к широкому их выбросу в окружающую среду.

В нашем исследовании мы впервые продемонстрировали применение ГЭР в качестве эффективных диспергаторов. Данный подход проиллюстрирован на примере разработки полностью автоматизированной спектрофотометрической методики определения хрома (VI) в пищевых продуктах и природных водах в варианте проточного анализа – лаборатория в шприце. Предел обнаружения составил 50 мкг/л, производительность методики – 4 анализа в час.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект № 18-73-00111) за финансирование исследований.

Список литературы

[1] Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. // Chemical Communications. 2003. V. 1. P. 70-71.

Коагуляционная очистка сточных вод от комплексных соединений меди

Фадеев А.Б., Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е.
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: fadeev89@mail.ru

Процессы нанесения гальванических покрытий с использованием комплексных реагентов в настоящее время встречаются все чаще. Отдельным направлением применения комплексных медьсодержащих электролитов является производство печатных плат. Среди явных преимуществ подобных электролитов необходимо отметить их высокую рассеивающую способность и повышенное качество покрытий. Несмотря на это у комплексных электролитов есть существенный недостаток - сточные воды, содержащие подобные электролиты, не могут быть очищены классическими способами (нейтрализация и осаждение при pH 8.5 – 9.0).

Основная цель данной работы – оценка возможности возможность очистки сточной воды от комплексных соединений меди с применением коагулянтов. Исследуемая вода содержала 100 мг/л (в пересчете на Cu^{2+}) аммиачно-тартратного комплекса меди. В качестве коагулянтов были выбраны традиционные реагенты – $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, а также альтернативный реагент $TiOSO_4$, обладающий по данным ряда источников высокими коагуляционными свойствами [1]. Остаточное содержание меди определялось спектрометрический на приборе DR 2800 (Hach USA).

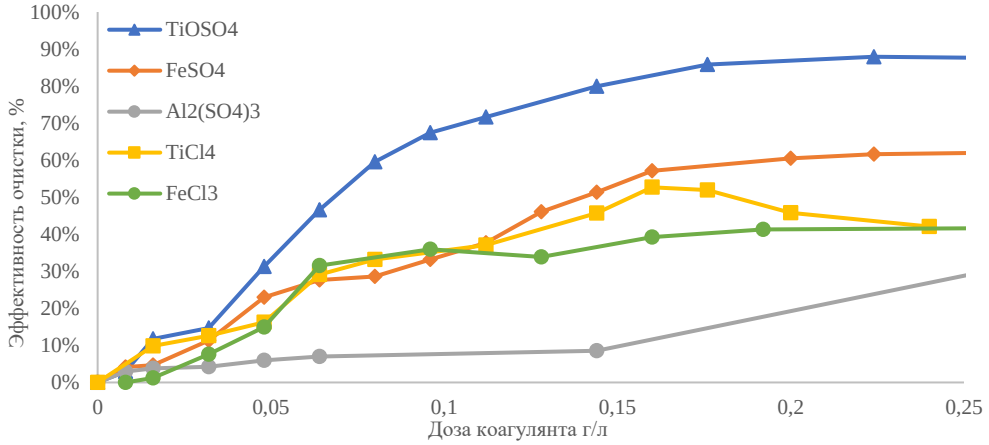


Рис. 1. Эффективность коагуляционной очистки модельной воды от комплексного медьсодержащего электролита.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что наибольшей эффективностью очистки сточных вод от комплексных соединений меди достигается при использовании $TiOSO_4$. Эффективность традиционных реагентов была примерно на 30-40% ниже.

Список литературы

[1] Wu Y.-F., Liu W.,. Gao N.-Y, et al. A study of titanium sulfate flocculation for water treatment // Water Res. 2011. V. 45. P. 3704-3711.

Определение карнозина в мясе

Хмель А.А., Пиль Л.И., Чупрынина Д.А.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
E-mail: l_pil@mail.ru

Карнозин представляет собой дипептид, состоящий из β-аланина и L-гистидина. Карнозин не содержится во внутренних органах, соединительной и жировой ткани, является специфическим соединением мышечной ткани позвоночных. Это позволяет использовать его как маркер для определения мяса животных в составе многокомпонентных продуктов.

Для определения карнозина использовали реакцию азосочетания с диазотированной сульфаниловой кислотой. Диазотированная сульфаниловая кислота термически неустойчива, хранится при температуре от 0 до 5 °С. С увеличением времени выдерживания пробы во льду оптическая плотность немного уменьшается, поэтому для увеличения экспрессности и чувствительности методики оптическую плотность необходимо измерять через 3 минуты после добавления раствора карбоната натрия. Протекание реакции азосочетания зависит от pH среды. При увеличении концентрации карбоната натрия аналитический сигнал увеличивается. Для проведения эксперимента применяли 17% раствор карбоната натрия. Карнозин определяют в безбелковом экстракте, белки осаждают 0.5 М $HClO_4$. По литературным данным рекомендуется избыток хлорной кислоты удалять в виде осадка перхлората калия, который затем отфильтровывают. Установлено, что присутствие в растворе перхлорат-иона не влияет на аналитический сигнал. В разрабатываемой методике отсутствует необходимость удаления перхлорат-иона и концентрирования на роторном испарителе.

Навеску предварительно освобожденного от жира и сухожилий мяса измельчали до консистенции пасты, карнозин экстрагировали 0,5 М $HClO_4$ в течение 5 минут на лабораторном встряхивателе, фильтрат помещали в мерную колбу. Для анализа отбирали аликвоты фильтрата, прибавляли диазотированную сульфаниловую кислоты, выдерживали 5 минут на холоде, прибавляли 17% раствор карбоната натрия и через 3 минуты измеряли аналитический сигнал. Правильность предложенной методики проверена методом «введено-найдено». Определено содержание карнозина в различных типах мышц разных видов домашней птицы. Содержание карнозина в окислительных (медленных) мышечных волокнах меньше, чем гликолитических (быстрых).

Очистка сточных вод гальванического производства от соединений хрома (VI)

Чернышев П.И., Визен Н.С., Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е.
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
E-mail: pchernishev89@mail.ru

Сточные воды гальванического производства наносят огромный ущерб окружающей природной среде. В отличие от большинства тяжелых металлов, соединения Cr (VI) хорошо растворимы в широком диапазоне pH, что значительно усложняет технологию очистки. На сегодняшний день наиболее эффективным способом очистки сточных вод содержащих ионы Cr (VI) считается восстановление ионов Cr до состояния (III) и осаждение $Cr(OH)_3$ при pH 8,5 – 9,0. В качестве восстановителей широко используются серосодержащие соединения (бисульфит) и соединения железа (II). Несмотря на высокую эффективность серосодержащие соединения металлов эффективны в диапазоне pH от 2,0 до 2,5, а при соли железа образуют значительные объемы осадка. В качестве альтернативы традиционным реагентам-восставителям было предложено использовать сернокислые растворы $Ti_2(SO_4)_3$, а образующийся в процессе восстановления осадок $Ti(OH)_4$, будет выполнять роль коагулянта [1]. На модельной воде были проведены эксперименты, с целью оценки возможности использования растворов $Ti_2(SO_4)_3$ для восстановления ионов Cr (VI) при различных значениях pH. Содержание ионов Cr (VI) после восстановления, нейтрализации и осаждения определяли спектрофотометрически. Данные по остаточным концентрациям ионов Cr (VI) представлены на рисунке 1.

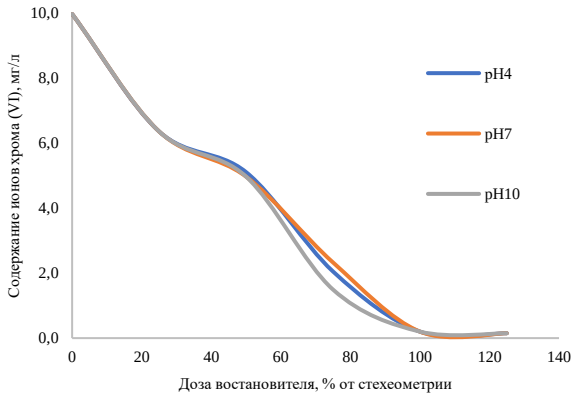


Рис. 1. Эффективность очистки сточных вод от соединений хрома (VI).

Из данных графика видно, что растворы $Ti_2(SO_4)_3$ являются эффективным восстановителем ионов хрома (VI) в широком диапазоне pH.

Список литературы

[1] Wu Y.-F., Liu W.,. Gao N.-Y, et al. A study of titanium sulfate flocculation for water treatment // Water Res. 2011. V. 45. P. 3704-3711.

Оценка влияния дождевых червей на содержание некоторых катионов в лугово-черноземной почве омской области с помощью метода капиллярного зонного электрофореза

Бабий К.А.[1], Брянский Б.Я.[1,2], Князев С.Ю.[1], Чикунова А.С.[2]
[1]*Омский государственный педагогический университет, Омск, Россия*
[2]*Омский государственный университет, Омск, Россия*
E-mail: nastyachikunova438@gmail.com

Определение содержания катионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} и NH_4^{+}, оказывающих значительное влияние на плодородие почв, необходимо при их агрохимической, мелиоративной, гигиенической оценке и экологическом мониторинге [1]. Значительный интерес представляет изучение влияния дождевых червей на содержание катионов в почве. Так в работе [2] показано, что черви вида Aporrectodea caliginosa (Ac) влияют на подвижность почти всех микроэлементов [2].

Методом капиллярного зонного электрофореза [3] определено содержание катионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} и NH_4^{+} в водных вытяжках из проб лугово-черноземной почвы Омской области, взятых на глубине до 0-5, 5-10 и 10-15 см. Статистически показано, что в отсутствие дождевых червей катионы распределены по слоям почвы приблизительно равномерно.

В результате жизнедеятельности дождевых червей *Eisenia nordenskioldi*, *Lumbricus rubellus* и *Aporrectodea caliginosa* содержание ионов Na^{+} в поверхностном слое почвы достоверно повышается. Изменения в распределении других ионов специфичны для червей каждого вида.

Список литературы

[1] Белоусов А.А., Белоусова Е.Н. Практикум по агропочвоведению: учебное пособие. Красноярск: Краснояр. гос. аграр. ун-т, 2013. 248 с.
[2] Bityutskii N.,Kaidun P., Yakkonen K. Can earthworms alleviate nutrient disorders of plants subjected to calcium carbonate excess //Applied Soil Ecology.2 015. V.98. P. 20-29.
[3] ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.74-2012. Определение водорастворимых форм неорганических катионов в почвах, грунтах тепличных, глинах, торфе, осадках сточных вод, активном иле, донных отложениях. М., 2012.

Исследование концентрирования ионов металлов из воды с помощью жидкофазной микроэкстракции

Якубов А.З.[1], Мосягин П.В.[2]
[1]*Школа юного исследователя, Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: jakubov.arthur@yandex.ru

Миниатюризация методов концентрирования является современной тенденцией развития аналитической химии. Разработка эффективных методов концентрирования для последующего анализа ионов металлов в составе воды – одно из наиболее перспективных направлений данной тенденции. В последние несколько лет особый интерес вызывают новые методы концентрирования, в частности, метод жидкофазной микроэкстракции, который отличается рядом преимуществ в сравнении с аналогами. Основное его отличие от традиционной жидкостной экстракции заключается в понижении предела обнаружения, сокращении времени анализа и в высокой степени экологичности, которая, в свою очередь, обусловлена минимизацией использования дорогостоящих и не всегда экологически безопасных растворителей. Жидкофазную микроэкстракцию применяют для анализа биологических проб, пищевых продуктов, высокочистых веществ, лекарственных препаратов, в криминальном анализе, токсикологии, и т.д. Тем не менее, возможности метода жидкофазной микроэкстракции и влияние различных факторов на применимость метода в отдельных случаях в настоящее время изучены не в полной мере.

В данной работе исследован процесс концентрирования ионов Fe^{3+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+} из воды с помощью метода жидкофазной микроэкстракции; изучены возможности различных экстрагентов и комплексообразователей для проведения микроэкстракции. В ходе работы были выявлены условия, влияющие на разрушение хелатного комплекса определяемых ионов металлов для последующего их обнаружения с помощью классического качественного химического анализа. Использование разработанной методики позволило значительно понизить предел обнаружения по сравнению с прямым определением аналитов. Также с использованием разработанной методики были проанализированы реальные образцы водных объектов г. Н. Новгорода и г. Дзержинска.

СЕКЦИЯ 4

Теоретическая и квантовая химия, фотохимия и спектроскопия

DFT study of interactions between series of hydroxamic acids and HDAC8 enzyme

Toshev N.[1,2], Cheshmedzhieva D.[1], Dudev T.[1]

[1]*University of Sofia "St.Kliment Ohridski", Sofia, Bulgaria*
[2]*Institute of Electrochemistry and Energy systems BAS, Sofia, Bulgaria,*
E-mail: ntoshev@abv.bg

Histones, which are the basic structural element of chromatine, can be acetylated and deacetylated. Disruption of the balance of acetylation and deacetylation of histones is connected with one of the mechanisms of development of cancer diseases. Inhibitors of histone deacetylases influence and provoke malignant cell cycle arrest and subsequent apoptosis. A different type of hydroxamic acids are one of the most promising drugs for treatment of different types of lymphomas and other cancer diseases. As a Zn-dependent inhibitor of histone deacetylases (HDACi), hydroxamic acids coordinate to the active site of a HDAC8 enzyme. The physicochemical and metal binding properties of hydroxamic acids, however, are not well understood. Using DFT- methods, in this work we investigate the affinity of several hydroxamic acids with a potential use in oncology to the HDAC8 enzyme. Hydroxamic acids are modeled in the active site of HDAC8 enzyme. The functional B3LYP and the basis set 6-31+G(d) were used. Affinity of a series of hydroxamic acids toward HDAC8 enzyme was assessed.

References

[1] Cheshmedzhieva D., Toshev N., Gerova M., Petrov O., Dudev T. // Journal of Molecular Modeling. 2018. V.24. P.114.
[2] Cheshmedzhieva D., Toshev N., Gerova M., Petrov O., Dudev T. // Bulgarian Chemical Communications. 2018. V. 50. P. 228–236.

Компьютерное моделирование молекулы левомицетина

Аленхан М.Ж., Нугымет А.Б., Касымова М.С.
Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: mn_14@mail.ru

В рамках программы ChemBio3D Ultra 11.0 смоделирована структура молекулы природного антибиотика левомицетина [D-(-)-трео-1-(n-нитрофенил)-2-дихлор-ацетиламино-1,3-пропандиол, хлоромицетин, хлорамфеникол] [1, 2] $\mathbf{C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5}$ (рисунок 1).

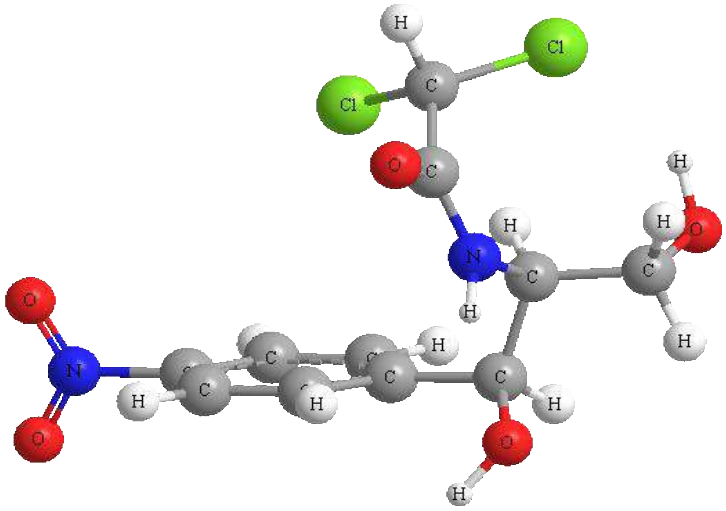


Рис.1. 3D-структура молекулы левомицетина

Значения компонентов общей стерической энергии молекулы в минимуме энергии, определенных методом силового поля ММ2, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения вкладов в стерическую энергию молекулы левомицетина (метод ММ2)

Энергия	Значение, кДж/моль
Растяжение валентных связей	0,8068
Изгиб валентных углов	4.9269
Внутреннее вращение	1.8731
не-1,4-ван-дер-ваальсовские взаимодействия	-12.3010
1,4-ван-дер-ваальсовские взаимодействия	5.0937
Диполь-дипольные взаимодействия	-0.3899
Полная стерическая	0.1521

Список литературы:

[1] Стикеева Р.К. Фармакология–1: учебное пособие для студентов факультета общей медицины, Астана, 2013. 106 с.
[2] Хоменко А.И., Шадурская С.К. Антибиотики: химиотерапия инфекционных заболеваний. Ростов на Дону: Феникс, 2002. 92 с.

Синтез наночастиц CdSe/Ag структуры «ядро-оболочка»

Ананенкова А.Р., Бойцова Т.Б.
Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ananenkova.nastya@mail.ru

Рассмотренные в данной работе наночастицы структуры «ядро-оболочка» CdSe/Ag, состоящие из компонентов полупроводник-металл, по результатам проведенных на данный момент исследований обладат уникальными свойствами по сравнению с их отдельно взятыми составляющими [1]. Известные методы синтеза таких наночастиц в большинстве случаев отличаются использованием труднодоступных и дорогостоящих приборов и материалов, что ограничивает лабораторные исследования.

Целью работы являлись разработка и апробация новых методов синтеза и стабилизации CdSe/Ag с использованием доступных материалов и оборудования, а также проводимых при условиях, близких к стандартным.

Были разработаны и осуществлены две методики получения: многостадийный синтез из оксида селена (IV) и двухстадийный синтез из порошка селена. В качестве стабилизаторов использовались поли-N-винилпирролидон (ПВП) с концентрацией 2% и децилдиметиламиноксид с концентрациями 5-32%. Далее на частицы CdSe путем фотохимического восстановления Ag(I) осуществлялось осаждение оболочки серебра. По итогам работы было выявлено, что использование многостадийного синтеза из оксида селена (IV) приводит к образованию очень мелких частиц, что выражается в отсутствии в спектре поглощения выраженной полосы CdSe при использовании обоих стабилизаторов. По литературным источникам, характерная для селенида кадмия полоса поглощения должна находиться в диапазоне 450-550 нм [2]. Последующее осаждение оболочки серебра привело к формированию полидисперсных наночастиц в случае с ПВП. В спектре поглощения это отражается в формировании широкой полосы поглощения с максимумом в диапазоне 400-550 нм. Установлено, что использование в качестве стабилизатора децилдиметиламиноксида не эффективно – при хранении наночастицы коагулируют и диффундируют на дно кюветы с образованием рыхлого осадка серо-коричневого цвета.

Использование двухстадийного синтеза из порошка селена является более приемлемым. В спектре поглощения присутствует ярко выраженная полоса в диапазоне длин волн 500-550 нм, что указывает на образование наночастиц CdSe. Децилдиметиламиноксид с концентрациями 16% и 5% оказался наиболее подходящим полимером для стабилизации образующихся наночастиц.

Список литературы

[1] Lamia N., Richard J. A. E., Shopan H., Umit O., Indika U. A. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 10. P. 9810–9821.
[2] Mazing D. S., Matyushkin L. B., Aleksandrova O. A., Mikhailov I. I., Moshnikov V. A., Tarasov S. A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 572.P. 012028.

Электронные спектры поглощения и фотохимия галогенидных комплексов меди(II) в неводных растворителях

Бабитова Е.С., Хворост Т.А., Мясникова О.С., Мерещенко А.С.
Санкт-Петербургский Государственный Универсиитет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: babitova08@mail.ru

В данной работе методом электронный спектроскопии поглощения были получены электронные спектры поглощения хлоридных и бромидных комплексов меди(II) в ацетонитриле, хлороформе и дихлорметане, определены константы устойчивости указанных комплексов. Показано, что константы устойчивости указанных комплексов существенно выше в хлороформе и дихлорметане, чем в ацетонитриле, что объясняется крайне низкими донорными свойствами хлороформа и дихлорметана. Кванто-химические химические расчеты выявили, что ацетонитрил может координироваться к иону меди(II), выступая в качестве лиганда. Обнаружено, что форма электронных спектров каждого комплекса практически идентична во всех изученных растворителях, что может свидетельствовать о наличии слабой галогенной связи между ионом меди(II) и хлороформом и дихлорметаном.

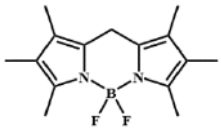
Методом наносекундной спектроскопии поглощения исследована фотохимия комплексов $CuCl_4^{2-}$ и $CuBr_4^{2-}$ в ацетонитриле, хлороформе и дихлорметане при возбуждении в состояния с переносом заряда с лиганда на металл. Выявлено, что основными продуктами фотохимической реакции являются продукты ионной диссоциации. Установлено, что продукты ионной диссоциации рекомбинируют обратно в исходные комплексы в суб-микросекундном диапазоне, скорость рекомбинации линейно зависит от концентрации галогенид-ионов. Показано, что скорость рекомбинации в хлороформе и дихлорметане существенно выше, чем в ацетонитириле.

$$[CuCl_4^{2-}]^*_{ПЗЛМ} \rightarrow CuCl_3^- + Cl^- \rightarrow CuCl_4^{2-} \text{ (0,1-5мкс)}$$

$$[CuBr_4^{2-}]^*_{ПЗЛМ} \rightarrow CuBr_3^- + Br^- \rightarrow CuBr_4^{2-} \text{ (0,1-5мкс)}$$

Супрамолекулярное комплексообразование гексаметил-BODIPY с бычьим сывороточным альбумином

Бочаров П.С.[1,2], Ксенофонтов А.А.[1], Антина Е.В.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: bochpavl@gmail.com



Бор(III)дипирометенаты (BODIPYs) – обширный класс люминофоров – одних из наиболее универсальных и практически полезных флуоресцентных красителей. Широкий спектр практического использования BODIPYs объясняется их высокой стабильностью и легко настраиваемыми спектрально-люминесцентными характеристиками (коэффициенты экстинкции, высокий квантовый выход и т.д.). Большинство BODIPYs являются гидрофобными соединениями, что позволяет использовать их для исследований локализации гидрофобных сайтов биологических молекул. В этой связи изучение особенностей и механизмов взаимодействий BODIPYs с бычьим сывороточным альбумином (BSA) представляет значительный интерес, поскольку сывороточные белки являются основными транспортными белками и подходящими модельными соединениями для исследований взаимодействий лиганд-белок *in vitro*. Целью данного исследования было изучение спектрально-люминесцентного отклика гексаметил-BODIPY на присутствие BSA в системе, имитирующей физиологическую среду. Результаты титрования в системе «фосфатный буфер (pH=7.42) – BSA – BODIPY (ДМСО)» при T = 298–308 K показали, что увеличение концентрации BSA приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции BODIPY в ~2 раза, что обусловлено специфическими взаимодействиями (π-стекинг, водородные связи) люминофора с гидрофобными участками BSA. Для определения сайтов связывания BODIPY с BSA и энергетических характеристик супрамолекулярных взаимодействий по этим сайтам был проведен молекулярный докинг. Результаты докинга свидетельствуют, что связывание BODIPY с BSA происходит в сайтах, содержащих остатки ароматических аминокислот (PHE508, PHE567, HIS509). Интерпретация полученных экспериментальных данных проведена в рамках теории тушения Штерна-Фольмера. Уменьшение значений K_{sv} свидетельствует о преимущественно статическом механизме тушения флуоресценции BODIPY. Полученные значения термодинамических параметров (ΔG^o = –27 кДж/моль, ΔH^o = –55 кДж/моль, ΔS^o = –93 Дж/моль·К) подтверждают самопроизвольность протекания процесса образования супрамолекулярного комплекса BODIPY·BSA, основной вклад в формирование которого вносят специфические взаимодействия, в том числе π-стекинг и водородные связи. Полученные результаты позволяют предположить, что тушение флуоресценции BODIPY в присутствии BSA имеет FRET-механизм. Совокупность полученных результатов свидетельствует о возможности использования водородные связи в качестве маркера гидрофобных поверхностей белков.

Моделирование сольватного состояния эфира 18-краун-6 в смешанных растворителях этанол-диметилсульфоксид методом молекулярной динамики

Волкова М.А.[1], Кузьмина И.А.[1], Одинцова Е.Г.[2], Шарнин В.А.[1]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: mariia.a.volkova@gmail.com

Методом классической молекулярной динамики проведено моделирование систем 18C6 – EtOH-DMSO (χ_{DMSO} = 0.0 ÷ 0.8 мол. д.) с использованием программного пакета GROMACS-4.5.4 [1] в полноатомном силовом поле OPLSAA. Расчеты проводились в NVT-ансамбле, общее количество молекул растворителя в ячейке составляло 512. В каждом случае размеры ячейки подбирались в соответствии с экспериментальными плотностями индивидуальных или смешанных растворителей при 298 К и 1 атм [2].

Рассчитаны усредненные функции радиального распределения (ФРР) по всем атомам кислорода молекулы 18C6 и атомам водорода и кислорода молекул EtOH ($g_{O(I)-H(II)}(r)$ и $g_{O(I)-O(II)}(r)$ на рис. 1, соответственно) при разных составах смешанного EtOH-DMSO растворителя. Как следует из рис. 1, при переходе от чистого EtOH к его смесям с DMSO наблюдается уменьшение высоты соответствующих пиков на ФРР, что связано с уменьшением количества молекул EtOH в ближнем окружении молекулы 18C6 в результате процесса пересольватации. Отсутствие пиков на $g_{O(I)-H(II)}(r)$ и $g_{O(I)-O(II)}(r)$ при χ_{DMSO} > 0.4 мол. д. может свидетельствовать о том, что при данном составе смешанного растворителя возможность образования водородных связей 18C6-EtOH стремится к нулю. Можно сделать предположение, что пересольватация эфира 18C6 практически завершается при χ_{DMSO} ~ 0.6 мол. д.

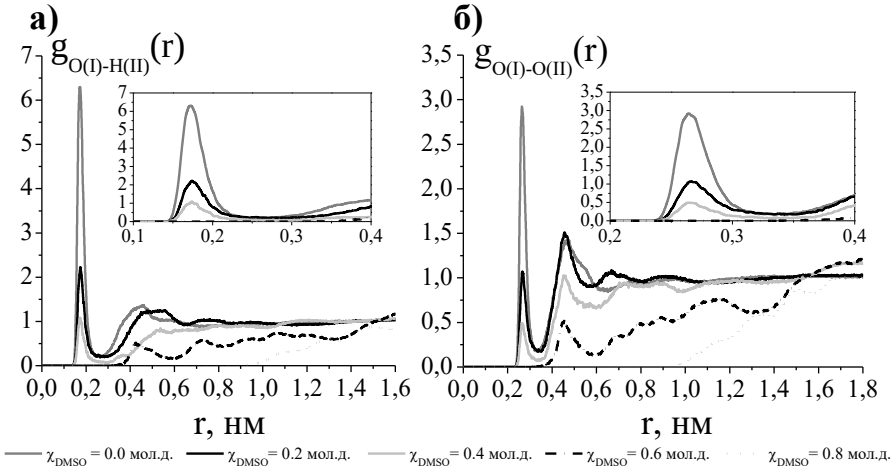


Рис. 1. Атом-атомные ФРР: а) $g_{O(I)-H(II)}(r)$ и б) $g_{O(I)-O(II)}(r)$.

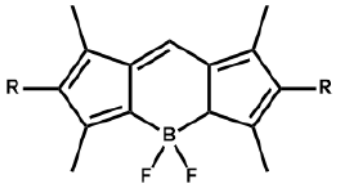
Список литературы

[1] Apol E. et al. GROMACS-4.5.4. Sweden. 2001-2010. http://www.gromacs.org
[2] Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей: Справ. изд. Л.: Химия, 1988. 688 с.

Спектрально-люминесцентные свойства и фотостабильность люминофоров на основе комплексов бора(III) с функционализированными дипиррометенами и *бис*(дипирролилметенами) в пленках полиметилметакрилата

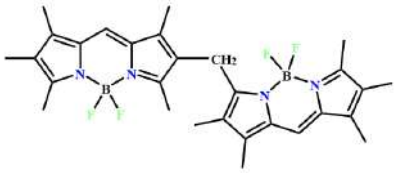
Вьялкин Д.А.[1,2], Антина Л.А.[1], Березин М.Б.[1]
[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: VyalkinDA@gmail.com

Гибридные материалы на основе различных по природе полимеров, допированных люминофорами, находят все большее применение в качестве активных сред в перестраиваемых лазерах, датчиков температуры и других свойств среды, сенсоров кислорода или других соединений как в газовой фазе, так и в растворах. Исследование направлено на решение проблемы установления связи спектрально-люминесцентных характеристик с электронной структурой, геометрией и особенностями взаимодействий в сольватной оболочке борфторидных комплексов дипирролилметенов – BODIPY и их димерных аналогов - *бис*(дипирролилметенов) – *bis*(BODIPY с алкильными, арильными и другими функциональными группами по периферии дипиррометенового остова в полимерных матрицах материалы.

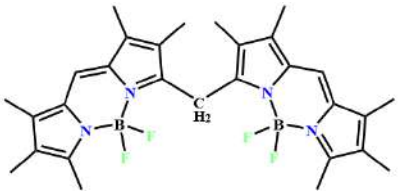


R : H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 , C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, $PhCH_2$

3,3′-*bis*(BODIPY)



2,3′-*bis*(BODIPY)



2,2′-*bis*(BODIPY)

Проведен сравнительный анализ спектральных, фотохимических, генерационных, ресурсных, термических свойств BODIPY-красителей в твердых композитах на основе ПММА и в растворах различных по природе органических растворителей. Установлено, что для всех случаев флуоресценция люминофоров сохраняется в составе пленок. Обсуждается влияния строения и концентрации иммобилизированного флуорофора, условий получения полимерных материалов и их физических характеристик на оптические свойства и фотостабильность BODIPY-красителей в пленках ПММА.

Определение состава авиационных сплавов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Дворецков Р.М.[1], Барановская В.Б.[2]
[1]*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
E-mail: r.dvoretskov@gmail.com

Количество сплавов на основе Ni, Fe, Co, Ti, Nb, Al, Mg, рекомендованных к применению в изделиях авиационной техники превышает 200 наименований. С целью улучшения комплекса служебных характеристик разработчики современных авиационных сплавов используют технологические инновации и одновременно большое количество легирующих элементов в т.ч. дефицитных и дорогостоящих (Re, Ru, редкоземельные металлы - РЗМ). Актуальной задачей является разработка высокоточных и многоэлементных методов анализа авиационных сплавов. В докладе рассмотрен методический подход при определении состава авиационных сплавов с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП).

Для определения элементов в авиационных сплавах на различных металлических основах, выбраны: нижние и верхние границы определяемых содержаний, массы навесок, способы перевода в раствор, разбавление, оптимальные настройки АЭС ИСП спектрометра (мощность плазмы, потоки газа, время измерения, скорость подачи раствора), тип системы распыления, аналитические линии определяемых элементов и т.д. Для оценки метрологических характеристик методик использованы модельные растворы, а также отечественные и зарубежные стандартные образцы. За 2011-2018 гг. разработано и аттестовано 15 методик измерений массовой доли элементов в авиационных сплавах на основе Ni, Fe, Co, Ti, Nb, Al, Mg. Пример диапазонов определяемых содержаний Re, Ru и La в жаропрочных никелевых сплавах (ЖНС) и метрологические показатели методики в таблице 1.

Таблица 1. Метрологические показатели методики АЭС ИСП определения некоторых элементов в жаропрочных никелевых сплавах.

Элемент	Диапазон, масс.%	Показатель повторяемости, σ_r, отн. %, не более	Показатель воспроизводимости, σ_R, отн. %, не более	Показатель точности, $\pm\delta$, отн. % при P = 0,95, не более
Re	От 0,02 до 0,05	1	2	5
	От 0,05 до 15	1	1	2
Ru	От 0,02 до 0,05	1	3	4
	От 0,05 до 10	1	2	3
La	От 0,0001 до 0,01	1	2	9
	От 0,01 до 0,5	1	2	2

Кинетика и механизм реакции взаимодействия ацетилена с ациклическими нитросоединениями

Дегтяренко А.И., Минасян Ю. В., Плехович С.Д., Зеленцов С.В.
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: anastasiadegtyarenko@mail.ru

С помощью программы Gaussian03 методом DFT/B3PW91/6-31+G(d) изучили механизм реакции взаимодействия алкинов с нитросоединениями на примере ацетилена, HNO_2, CH_3NO_2 и $C_2H_5NO_2$. Установлено, что взаимодействие происходит в 4 стадии с получением глиоксаля. Рассчитана геометрия переходных состояний, а также определена энергия активации исследуемых реакций. Для расчета E_a определены энергии минимумов исходных и конечных продуктов реакции, энергия переходного состояния установлена с учетом поправки на энергию нулевых колебаний.

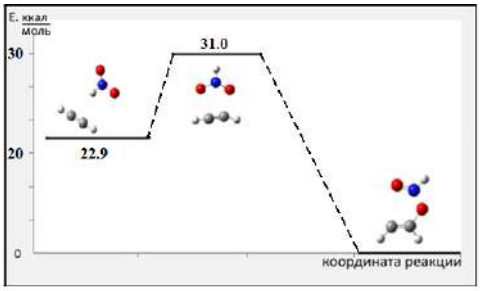


Рис.1 Энергетическая диаграмма стадии 1: $HNO_2+C_2H_2$

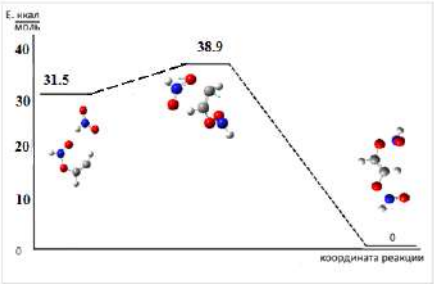


Рис.2 Энергетическая диаграмма стадии 2: $HNO_2+C_2H_3NO_2$

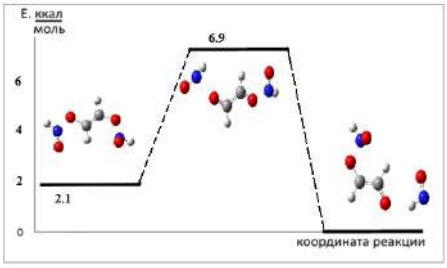


Рис.3 Энергетическая диаграмма стадии 3: $C_2H_3NO_3+HNO$

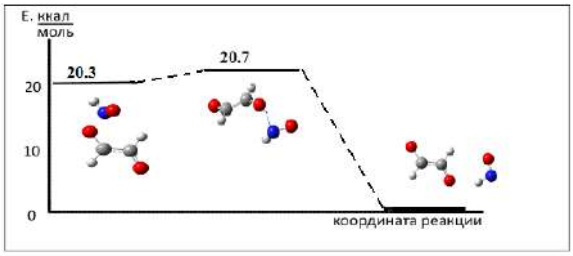


Рис.4 Энергетическая диаграмма стадии 4: $C_2H_2O_2+HNO$

Таблица 1. Энергия активации реакции взаимодействия ацетилена с нитросоединениями

Ea, ккал/моль	1 стадия	2 стадия	3 стадия	4 стадия
$HNO_2+C_2H_2$	8.1	7.3	4.8	0.4
$CH_3NO_2+C_2H_2$	8.6	6.2	4	0.3
$C_2H_5NO_2+C_2H_2$	8.1	8.4	3.4	0.4

Взаимное влияние сульфо- и карбоксильной групп на протонодонорные свойства сульфоуксусной и 4-сульфобензойной кислот

Игнатова А.В., Иванов С.Н.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: nastya.ignatova2018@mail.ru

Ароматические дикислоты – сильные протонодоноры и представляют практический интерес в качестве кислотных катализаторов и модификаторов свойств протонообменных полимерных мембран химических источников тока [1]. Целью работы является получение данных о взаимном влиянии на протонодонорную способность в газовой фазе кислотных групп разной природы на примере сульфоуксусной и 4-сульфобензойной кислот. Для устойчивых конформеров дикислот рассчитаны (метод DFT/B3LYP/cc-pVTZ, пакет Gaussian 09) энергии Гиббса депротонирования кислотных групп $\Delta_r G^0_{298} = G^0_{A^-,298} - G^0_{AH,298} - 6.27$, (ккал/моль). Проводилось поочередное отщепление протона от сульфо- и карбоксильной групп (Табл.1). Например, сначала на первой стадии оценивалась энергия отщепления протона от карбоксильной группы $(\Delta_r G_{298}^o)_I$, а на второй стадии – от сульфогруппы $(\Delta_r G_{298}^o)_{II}$. Затем изменялся порядок отщепления протона: на первой стадии – от сульфогруппы, а на второй – от карбоксильной. Меньшее значение $\Delta_r G_{298}^o$ отвечает более сильным протонодонорным свойствам кислоты или ее аниона. В итоге оценивалась суммарная энергия отщепления протонов от обеих групп $\sum(\Delta_r G_{298}^o)$.

Таблица 1.

Кислота	SO_3H-CH_2-COOH		1.4-SO_3H-C_6H_4-COOH		1.4-$(SO_3H)_2$-C_6H_4	1.4-$(COOH)_2$-C_6H_4
$(\Delta_r G_{298}^o)_I$	COO…**H**	SO_3…**H**	COO…**H**	SO_3…**H**	SO_3…**H**	COO…**H**
	322.9	307.7	324.5	307.5	302.3	330.0
$(\Delta_r G_{298}^o)_{II}$	SO_3…**H**	COO…**H**	SO_3…**H**	COO…**H**	SO_3…**H**	COO…**H**
	403.1	418.3	373.8	390.8	367.7	397.5
$\sum(\Delta_r G_{298}^o)$	726.0	726.0	698.3	698.3	**670.0**	727.5

Установлено, что отщепление протона от SO_3**H** группы в обеих кислотах на первой стадии требует меньших затрат энергии, чем депротонирование группы COO**H**. Влияние связывающего группы углеводородного мостика (-CH_2- или -C_6H_4-) проявляется только на второй стадии. Благодаря возможности делокализации отрицательного заряда аниона π-системой бензольного кольца 4-сульфобензойная кислота проявляет более высокие протонодонорные свойства, чем алифатический аналог. Однако, по сравнению с 1.4-бензолдисульфоновой кислотой (изученной ранее) газофазная кислотность 4-сульфобензойной кислоты оказывается ниже. Протонодонорные свойства сульфоуксусной кислоты оказались близки со свойствами (изученной ранее) 1.4-бензолдикарбоновой кислоты.

Список литературы

[1] Shimoaka T., Wakai C., Sakabe T., Yamazakib S. Hasegawa T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17(14). P. 8843-8849.

Квантово–химические исследования межмолекулярных комплексов за счет водородной связи в оксиметильном радикале

Козлова О.К., Курманова А.Ф., Кутжанова К.Ж., Пустолайкина И.А., Рахимжанова А.С.
Карагандинский государственный университет им. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: olga06081996@gmail.com

Оксирадикалы являются небольшими по величине и удобными модельными частицами, передающими протолитические свойства более сложных по строению парамагнитных кислот, какими являются ранее исследованные методом ЭПР-спектроскопии стабильные семихинонные радикалы [1]. Основными участниками рассматриваемого взаимодействия между оксиметильным радикалом (ОМР) и водой в этой реакции являются атомы Н и О, и совокупность этих атомов можно рассматривать как реакционный центр комплекса. Связи между атомами в реакционном центре могут образовывать незамкнутую или замкнутую линию. В зависимости от этого, активированный комплекс называют линейным (ЛКВС) или циклическими (ЦКВС).

Таблица 1. Энергетические характеристики комплексов воды с оксиметильным радикалом, полученные в некоторых неэмпирических и полуэмпирических методах

Метод	Энергия молекулы воды(a,u,)	Энергия молекулы ОМР(a,u,)	Энергия комплекса (a,u,)		Энергия водородной связи по модулю, кДж/моль	
			ЛКВС	ЦКВС	ЛКВС	ЦКВС
Неэмпирические исследования						
STO-3G	-74,966	-112,916	-187,894	-187,880	32,315	6,305
3-21G	-75,586	-113,774	-189,380	-189,367	53,859	18,128
6-31G	-75,985	-114,363	-190,363	-190,354	37,832	16,026
Полуэмпирические исследования						
AM1	-0,094	-0,044	-0,134	-0,144	12,376	15,026
PM3	-0,085	-0,040	-0,126	-0,127	3,867	6,164
PDDG	-0,085	-0,043	-0,133	-0, 131	13,624	7,441

Выигрыш в энергии, в результате образования межмолекулярных комплексов свидетельствует об энергетически более выгодном состоянии комплексов образованных за счет водородных связей. Кроме того, анализ результатов полуэмпирических исследований показывает, что согласно методу AM1 и PM3 наибольшей стабильностью обладают комплексы циклического типа, что противоречит результатам неэмпирических расчетов. В то же время метод PDDG в полном соответствии с *ab-initio* исследованиями, указывают, что циклическая система на 6,2 кДж/моль стабильнее линейной.

Список литературы

[1] Lung Min Wu, Fischer H. Self cross-termination constants for the isopropylol radical and its anion in aqueous solution // Int. J. Chem. Kinetics. 1984. V. 16. P.1111-1115.

Первопринципное изучение кинетики протонного переноса в системе оксиметильный радикал – аммиак

Кореновская А.В., Пустолайкина И.А., Курманова А.Ф., Кутжанова К.Ж.
Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: irinamorozo@mail.ru

Оксиметильный радикал $\cdot CH_2OH$ является небольшой по величине удобной модельной частицей, передающей протолитические свойства более сложных по строению оксирадикалов. Оксиметильный радикал может быть использован в качестве реакционного партнера аммиака с целью изучения кинетики реакции протонного переноса. Исходя из небольшой разницы в основности аминов и оксиметильного радикала было сделано предположение, что оксиметильный радикал может проявлять двойственную протолитическую способность по отношению к аминам и образовывать с ними межмолекулярные комплексы за счет водородной связи двух типов:

1) ОМР (кислота) + амин (основание); 2) ОМР (основание) + амин (кислота).

С помощью программы Gaussian-2009 было выполнено моделирование переноса протона в системе оксиметильный радикал (кислота) - аммиак методом UHF в базисе 6-31G с учетом сольватации в рамках макроскопической модели CPCM (растворитель – вода) при варьировании длины водородного мостика R(O…N)=2,4-2,89Å (рис. 1).

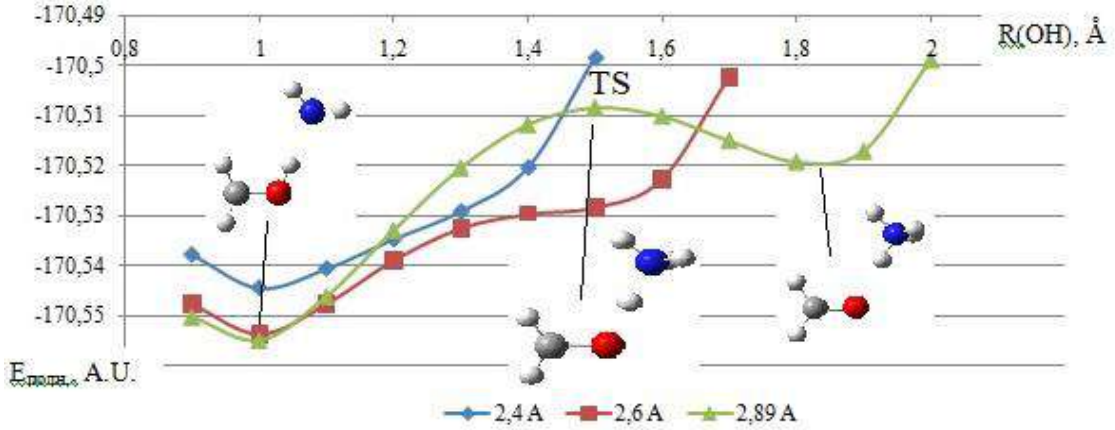


Рис. 1. Изменение полной энергии системы вдоль пути реакции ОМР (кислота) – аммиак.

На основании полученных графиков зависимости полной энергии системы от длины ОН-связи были идентифицированы структуры переходного состояния системы и оценена энергия активации. По данным UHF 6-31G CPCM расчетов минимальное значение энергии активации для переноса протона в системе оксиметильный радикал (кислота) – аммиак $\Delta E^{\#}$ =33,17 кДж/моль было получено для длины водородного мостика 2,6 Å, в то время как при равновесном значении длины водородного мостика R(O…N)= 2,89 Å фиксируется достаточно высокий активационный барьер $\Delta E^{\#}$ =89,03 кДж/моль.

Теоретический расчет константы скорости реакции протонного переноса в системе оксиметильный радикал – аммиак

Кореновская А.В., Пустолайкина И.А., Курманова А.Ф., Кутжанова К.Ж.
Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: irinamorozo@mail.ru

Расчет константы скорости химической реакции можно выполнить на основании уравнения Эйринга и теории переходного состояния:

$$k(T) = \frac{K_Б T}{h} e^{\left(-\frac{E_{акт.}}{RT}\right)}, \quad (1)$$

где $K_Б$=1,38·10^{-23} Дж/К; h=6,626·10^{-34} Дж/с; R =8,314 Дж/(моль·К), $E_{акт.}$ – энергия активации.

Энергия активации реакции протонного переноса в системе оксиметильный радикал – аммиак была оценена неэмпирически методом UHF в базисе 6-31G с учетом сольватации в рамках макроскопической модели CPCM (растворитель – вода) как разница в полных энергиях переходного и исходного состояний системы.

Было показано, что величина $E_{акт.}$ сильно зависит от расстояния между реперными атомами реакционного комплекса $\cdot CH_2OH$ … NH_3, поэтому расчет константы скорости (1) исследуемой реакции протонного переноса был выполнен для разных значений длины водородного мостика R(O…N). Температура была взята 77,4К (температура жидкого азота); 290К (17°С); 1000К. Полученные значения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Расчетное значение константы скорости *k(T)*.

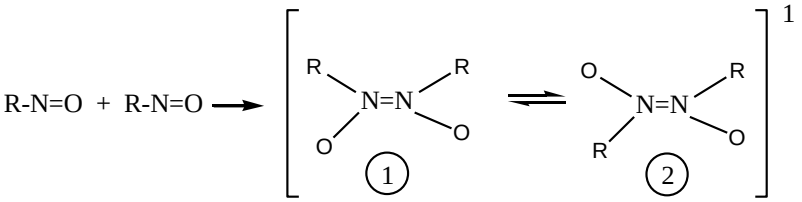
R(O… N), Å			2,4	2,6	2,89
$E_{акт.}$, кДж/моль			57,91	33,17	89,03
k(T), л/моль·с	Т, К	77,4	1,75·10^{-27}	7,75·10^{-11}	2,01·10^{-48}
		298	1,21·10^{3}	1,73·10^{7}	7,14·10^{-3}
		1000	2,01·10^{10}	3,90·10^{11}	4,8·10^{8}

Из представленных в таблице 1 данных видно, что минимальный активационный барьер и максимальная скорость фиксируются при длине водородного мостика R(O… N)=2,6 Å. Анализ температурной зависимости расчетной константы показывает, что в рассматриваемой системе быстрый перенос протона происходит даже при комнатной температуре. ЭПР-спектроскопически константа скорости протонного переноса в растворах $\cdot CH_2OH$ радикала была оценена как k=10^{7}·10^{8} л/моль·с. Сравнение расчетных значений константы с экспериментальной величиной позволяет предположить, что перенос протона в исследуемой системе происходит при длине водородного мостика R(O…N)≈2,6 Å.

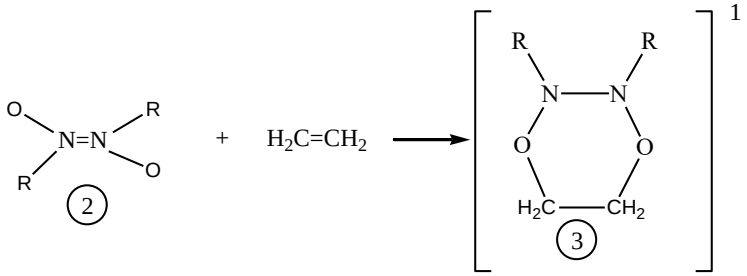
Квантово-химическое моделирование реакции взаимодействия нитрозосоединений с олефинами в синглетном и триплетном состояниях

Космачева К.Д., Плехович С.Д., Минасян Ю.В., Дегтяренко А.И., Зеленцов С.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail:karina.kosmacheva@mail.ru

Методом uB3LYP/6-311g++(d,p) в газовой фазе выполнено квантово-химическое моделирование реакции взаимодействия нитрозосоединений с олефинами в синглетном и триплетном состояниях на примере HNO, нитрозометана, нитрозоэтана и нитрозобензола с этеном, пропеном, бутеном-1, бутеном-2 и бутадиеном-1,3. Установлено, что на первой стадии происходит димеризация нитрозосоединений с образованием соединения 1 или 2 (схема 1). Основываясь на расчетах, определено, что соединение 1 менее стабильно, чем соединение 2 и дальнейшие расчеты производились с соединением 2. Выявлено, что на второй стадии происходит взаимодействие соединения 2 с олефином, в результате чего образуется циклическое соединение 3(схема 2).



(1)



(2)

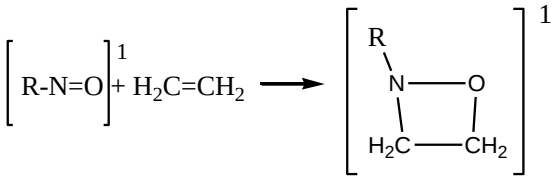
Таблица 1. Результаты расчетов реакции 1 и 2

№	Реакция 1		Реакция 2	
	Ea,ккал/моль	ΔrH, ккал/моль	Ea, ккал/моль	ΔrH, ккал/моль
H	1.1	-21.9	56.9	-10.8
CH_3	6.4	-15.9	45.3	-1.0
C_2H_5	5.6	-16.2	45.7	-0.3

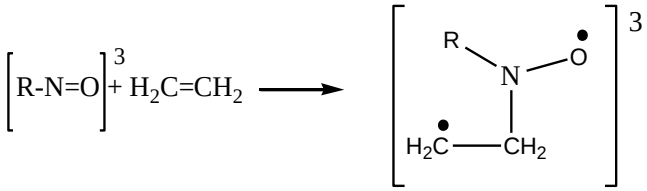
Изучение реакций взаимодействия этена с нитрозосоединениями в синглетном и триплетном состояниях методами квантовой химиии

Космачева К.Д., Плехович С.Д., Минасян Ю.В., Дегтяренко А.И., Зеленцов С.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail:karina.kosmacheva@mail.ru

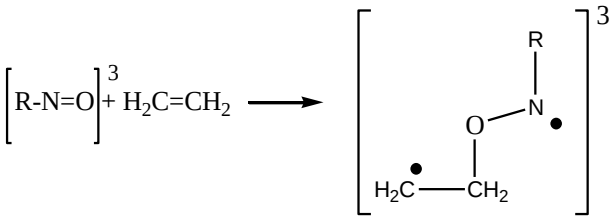
Изучено взаимодействие этена с нитрозосоединениями, находящимися в синглетном и триплетном состояниях. Расчет проведен при помощи программы Gaussian 03 методом uB3LYP/6-311g++(d,p) в газовой фазе на примере соединений: этен с HNO, нитрозометана, нитрозоэтана. Присоединение нитрозосоединения к олефину представлено на примере реакций (1-3). Установлено, что данные реакции протекают в синглетном состоянии (схема 1), но не протекают в триплетном состоянии (схема 2 и 3).



(1)



(2)



(3)

Таблица 1. Результаты расчетов реакции 1-3

Реакция 1			
R	H	CH_3	C_2H_5
Ea,ккал/моль	51.4	51.1	51.1
ΔrH, ккал/моль	-7.2	-2.9	-3.0

Квантово-химическое моделирование электронной структуры квантовыхточек селенида кадмия с различными покрывающими агентами

Крайнов А.А., Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: Lexa9621@gmail.com

Квантово-размерный эффект в полупроводниковых нанокристаллах позволяет получать новые материалы с особыми, уникальными по природе, свойствами. К ним можно отнести полупроводниковые квантовые точки, достоинством которых, в сравнении с аналогичными оптоэлектронными структурами, является яркость, узкий и симметричный пик флуоресценции, широкая полоса возбуждения, высокая фото и светостабильность. Поэтому теоретическое изучение физико-химических свойств квантовых точек является перспективным направлением в исследовании полупроводниковых наночастиц до проведения их синтеза. Целью данной работы являлась разработка и изучение подходов к моделированию физико-химических свойств квантовых точек селенида кадмия с некоторыми покрывающими агентами различной природы (олеиновая кислота, гексадециламин, триоктилфосфиноксид, 1-октантиол). На начальном этапе работы был разработан и изучен метод теоретического моделирования покрывающих агентов на примере молекулы олеиновой кислоты. Расчет производился методом теории функционала плотности с различными функционалами плотности и базисными наборами. Для оценки результатов расчетов производилось сравнение теоретического ИК-спектра молекулы олеиновой кислоты с экспериментальным. Расчеты показали, что наилучшую сходимость с экспериментальными данными показал функционал плотности PBE с базисным набором 6-311G(d,p). Следующий этап работы заключался в моделировании строения и физико-химических свойств квантовых точек с выбранными, заранее оптимизированными, покрывающими агентами. Была вычислена энергия связывания единичной молекулы покрывающего агента с поверхностью квантовой точки, а также проведен расчет диаграмм распределения электронной плотности и ширины запрещенной зоны для квантовых точек с выбранными покрывающими агентами. На основе полученных результатов квантово-химического расчета установлено влияние природы и структуры покрывающих агентов на физико-химические свойства квантовых точек, эффективность их излучения и перспективность использования в оптоэлектронике. Полученные в результате моделирования данные хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и вычислительных ресурсов системы «Ломоносов» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-73-00100.

Фотокаталитические свойства материалов на основе ZnS

Крайнов Д.С.
Российский государственный университет имени А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: krainov_dmitriy@mail.ru

В работе представлена методика синтеза катализаторов ZnS, ZnS/TiO_2 и ZnS/Ag, а также результаты исследований фотокаталитической активности данных катализаторов в реакции фотодеградации метиленового синего (МС).

Облучение УФ светом ($\lambda_{возб}$ = 254 нм, I = 3.0 · 10^{16} квант/см$^{-2}$ с$^{-1}$) водного раствора МС в присутствии ZnS приводит к постепенному снижению интенсивности полос поглощения при 612 и 668 нм, относимых димерной и мономерной формам красителя, соответственно, вплоть до их полного исчезновения. Изменения в структуре МС также подтверждаются исчезновением полос при 1360-1250 см$^{-1}$, характерных для валентных колебаний $C_{аром}$-N, 860-800 см$^{-1}$, относимых неплоским деформационным колебаниям двух смежных атомов водорода ароматических соединений. Снижение интенсивности полосы поглощения МС также наблюдается в присутствии как ZnS/TiO_2, так и ZnS/Ag. Относительная скорость ($\upsilon_{отн}$) фотодеградации МС на ZnS(сфалерит) катализаторе, определенная по тангенсу угла наклона кинетической кривой, составила 0,17 отн. ед... Исследование катализаторов состава ZnS/TiO_2 1:1 (масс.) показало, что $\upsilon_{отн}$ фотодеградации повышается с ростом содержания анатаза от 0,24 ZnS/TiO_2(анатаз : рутил = 1:9) до 0,60 отн. ед. ZnS/TiO_2(анатаз). Для катализатора ZnS/Ag 1:1 (масс.) $\upsilon_{отн}$ составляет 0,54 отн. ед.. При этом наличие в составе фотокатализатора серебра, делает его чувствительным к видимому свету и предоставляет возможность осуществлять фотохимические превращения при возбуждении видимым светом. Данное предположение было экспериментально подтверждено в реакции фотодеградации фенола с участием ZnS/Ag катализатора. Облучение видимым светом с длиной волны возбуждения 460 нм приводит к спаду максимума полосы поглощения при 270 нм, что свидетельствует о разрушении структуры фенола под действием света.

Основываясь на значениях истинных работ выхода, ширины запрещенных зон и положения уровня Ферми сульфида цинка, анатаза и рутила, в работе осуществлен расчет величин: 1) потенциальных барьеров, которые должны преодолевать возбужденные электроны, переходя из зоны проводимости ZnS в анатаз (рутил); 2) потенциальных барьеров для миграции дырок из валентной зоны анатаза (рутила) в ZnS, а также обнаружено, что наиболее полное разделение зарядов наблюдается у композита ZnS/Ag, вследствие более высокого потенциального барьера для миграции электронов.

Работа выполнена при поддержке гранта КНВШ для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, 2018 г.

Квантово-химическое исследование энергетики и структуры комплексов додецилсульфата натрия с дипептидами

Курбатова М.С.[1], Баранников В.П.[1], Гиричева Н.И.[2]
[1]*Институт химии растворов им Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
E-mail: msk@isc-ras.ru

В настоящей работе выполнено квантово-химическое моделирование двух комплексов, образованных цвиттер-ионами дипептидов: *α*-аланил-*α*-аланином (*α*-Ala-*α*-Ala) и *α*-аланил-*α*-норлейцином (*α*-Ala-α-Nle) с фрагментом ионной мицеллы додецилсульфата натрия (SDS), в качестве модели которой выступил димер SDS. Расчеты проведены методом DFT/B97D с базисным набором 6-311++G(*2d,2p*). Для учета сольватационных эффектов использована модель предельной поляризации Томаси – PCM. Для оптимизированных структур проведен анализ нормальных колебаний; мнимых частот не обнаружено. Из рис 1. видно, что как в первом, так и во втором комплексе образуется водородная связь между ионизированной амино- и сульфогруппой N-H…O(S). В структуре с участием *α*-Ala-α-Nle H-связь короче (r(H…O)=1.732 Å), чем в комплексе с диаланином (r=1.744 Å). При образовании комплексов дипептидов с фрагментом мицеллы, их геометрическое строение меняется незначительно, однако энергия деформации *α*-Ala-α-Nle (E_{def}=1.17 ккал/моль) превышает энергию деформации *α*-Ala-*α*-Ala на 0.47 ккал/моль. Энергии образования комплексов (E_{comp}) SDS…*α*-Ala-*α*-Ala и SDS…*α*-Ala-α-Nle равны -46.8 и -48.7 ккал/моль, соответственно. Таким образом, обе представленные структуры имеют высокую вероятность к реализации, однако наибольшей устойчивостью обладает комплекс SDS…*α*-Ala-α-Nle.

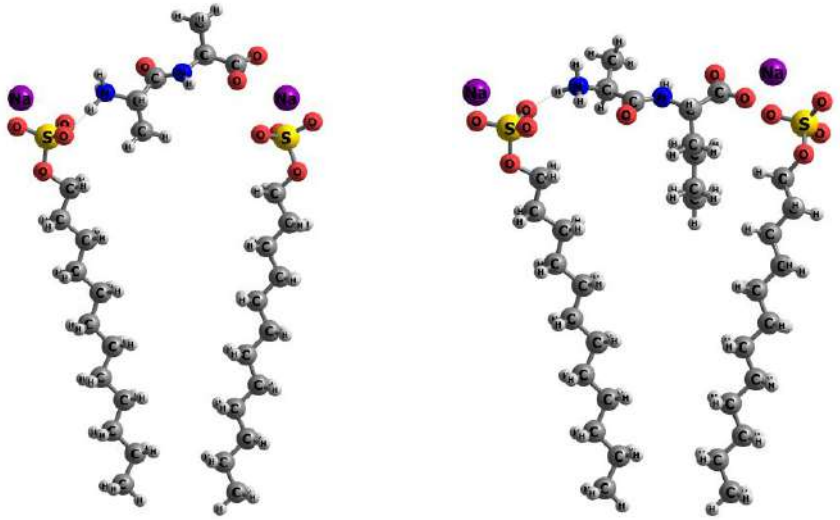


Рис 1. Оптимизированные структуры комплексов SDS…*α*-Ala-*α*-Ala (слева) и SDS…*α*-Ala-α-Nle (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01032-а.

Квантово-химические расчеты потенциалов ионизации некоторых аминокислот

Кутжанова К.Ж., Рахимжанова А.С., Курманова А.Ф., Пустолайкина И.А.
Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: kutzhanovak@mail.ru

Аминокислоты широко используются в различных областях промышленности, а именно как вкусовые добавки в пищевой промышленности, питательные растворы и терапевтические средства в медицине (все протеиногенные аминокислоты), добавки для улучшения неполноценных питательных белков (лизин, метионин, триптофан), промежуточных вещества в косметической промышленности, а также как исходные вещества для синтеза различных пептидов. Большое биологическое значение имеет поведение гистидин в качестве буфера. Это единственная протеиногенная аминокислота, которая действует в физиологической области pH 6-8.

В данной работе были проведены расчеты величин потенциалов ионизации и сродства к электрону для некоторых аминокислот методом ab-initio в базисе 3-21G, с помощью лицензионного программного пакета «Gaussian-2016». Акцентирование внимания на величинах потенциалов ионизации обусловлено тем, что именно энергия отрыва электрона является мерой окислительно-восстановительных свойств любой молекулы и по относительной величине этого параметра можно судить о том, какую роль кислоты или основания будет проявлять данное вещество в соответствующей химической реакции.

Таблица 1. Потенциалы ионизации некоторых аминокислот, рассчитанных методом UHF в базисе 3-21 G

Аминокислоты	ПИ-а, эВ	ПИ-в, эВ	СЭ, эВ
Гистидин	-4,970162952	-6,792904348	-0,246323024
Цистеин	-5,875832736	-8,988831112	-1,885274572
Пролин	-6,653361212	-8,14781704	-2,38105
Аланин	-7,296925012	-11,32226011	-2,352994428
Глутамин	-7,437529416	-9,148483916	-2,160687224
Метионин	-7,512335204	-8,273971872	-2,123678904
Глицин	-7,709867112	-8,887085444	-2,486931892
Триптофан	-	-6,828062252	-2,262187984

Ряд адиабатического потенциала ионизации указывает на увеличение основности этих соединений. Это также подтверждается значениями сродства к электрону. Судя по отрицательным значениям расчетных величин сродства к электрону, можно сказать, что процесс является эндотермическим. Прочерк в таблице 1 указывает на тот факт, что для соответствующей молекулы не удаются расчеты указанных параметров, так как процедура квантово-химической оптимизации соответствующих ионизированных структур фиксирует нестабильные структурные образования.

Квантовохимические исследование внутримолекулярных комплексов аланина

Кыдыралы А.Б., Кутжанова К.Ж., Курманова А.Ф., Пустолайкина И.А.
Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: akosya_19.03.97@mail.ru

Аланин как и все аминокислоты обладает как кислотными, так и основными свойствами: кислотные свойства придаёт карбоксильная группа, основные - аминогруппа. В отдельной молекуле они взаимно нейтрализуют друг друга, образуя биполярные ионы. Интересно было проследить как данные свойства изменяются в димерных молекулах с применением квантово-химических методов исследование. Моделирование процесса димерных комплексов аланина осуществлялось неэмпирическим методом в базисе 3-21G в неограниченном Хартри-Фоковском приближении программного комплекса Gaussian09 Revision-B.01-SMP.

Выявлено что, распределение зарядов на атомах водорода зависит от его положения в молекуле и различается в зависимости от принадлежности к функциональной группе: на водород карбоксильной группы имеет наибольший положительный заряд (q=0,204) по сравнению с водородом амино группы (q=0,102). Следует обратить внимание на одинаковые заряды на водородах связанных с азотом, что указывает на их равнозначность и симметричное структуру. Дипольный момент молекулы, согласно UHF 3-21G расчетам, составляет μ=1,9369 Debay. Как известно – молекулы с отличным от нуля дипольным моментом называются полярными. Следовательно, молекула аланина способно к двойственной протолитической способности проявляя одновременно и свойства кислоты – отщепляя протон карбоксильной группы, и свойства основания – за счет неподеленных электронных пар азота амино группы.

На основании вышеизложенного, интересно было исследовать способность аланина к комплексообразованию за счет водородных связей (КВС) в димерных молекулах и выявить какие из возможных комплексов являются кинетически наиболее стабильными и возможно наиболее вероятными.

Вовлечение в образование циклического комплекса за счет водородных связей карбоксильной группы целиком приводит к уменшенью межатомных расстояний и валентных углов с атомами, участвующих в образовании межмолеккулярных водородных связей, по сравлению с одиночной молекулой.

Анализ геометрических параметров, в котором в образовании комплекса вовлечены только гидроксидные группы карбоксильной группировки, так же показывает на их уменьшение и может быть интерпритировано в пользу устойчивости димерных структур.

Сравнение параметров пред-реакционного комплекса реакции фотохимического переноса водорода от аммиака к HNO_2

Лащёнов В.С., Овсянников Д.В., Фомичёв Д.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: lashonov.vadim@gmail.com

Работа нацелена на оценку возможностей протекания реакции фотохимического переноса атома водорода от аммиака к HNO_2. Подобные реакции исследовались ранее [1,2], однако сложно сделать однозначный вывод относительно геометрического строения молекул и механизма фотохимической реакции, опираясь на данные экспериментов. Дополнительным фактором является то, что выход реакции переноса водорода резко меняется в присутствии кислорода воздуха в реакционной смеси. Это косвенно свидетельствует об участии в реакции триплетных частиц. Взаимное расположение электронных уровней в молекулах нитросоединений позволяет совершать переходы со сменой спинового состояния. Таким образом, возможно изменение геометрического строения, а вместе с тем и реакционная способность нитросоединения. Методы квантовой химии позволят сделать более точные выводы о механизме и геометрическом строении молекул во время реакции фотохимического переноса водорода.

В качестве метода расчета наинизших электронных состояний использовался метод PBE0/aug-cc-pVDZ. Для получения сведений об энергиях возбужденных состояний использовался метод TDPBE0/aug-cc-pVDZ в приближении Тамма-Данкова. Модельной системой служили молекулы аммиака и HNO_2. Перенос водорода осуществлялся по схеме $^3\{HNO_2 + NH_3\} \rightarrow {}^3\{HNO_2H + NH_2\}$.

Установлено, что для разделения пред-реакционного комплекса на отдельные молекулы потребуется энергия 5.27 кДж·моль$^{-1}$ в случае триплетного комплекса и 4.40 кДж·моль$^{-1}$ в случае синглетного комплекса. Двугранный угол H-N-O-O в молекуле HNO2 для триплетного комплекса равен 49.7 градусов. В синглетном комплексе – 0.0 градусов. Расстояние между HNO_2 и NH_3 в триплетном комплексе составляет 2.44 Å и 2.35 Å в синглетном комплексе.

Распределение электронной плотности говорит о том, что молекула HNO_2 в триплетном состоянии является бирадикалом, что и обусловливает ее реакционную способность. Подробное исследование будет представлено в докладе на конференции.

Список литературы

[1] Görner H., Döpp D. // J Chem. Soc., Perkin Trans. 2002. V. 2. P. 120–125
[2] Fawi M., El Latif A. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2001. V. 141. P. 241–245

Влияние природы растворителя на характеристики водородных связей циклического димера *п*-н-пропилоксибензойной кислоты

Лебедев И.С.[1], Бубнова К.Е.[2], Гиричева Н.И.[1]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail:lebedevivan22091997@yandex.ru

Выполнены расчеты геометрического строения, колебательных спектров и электронных характеристик димера *п*-н-пропилоксибензойной кислоты (**A···A**) в газовой фазе и в растворителях с разной диэлектрической проницаемостью (этанол, диэтиловый эфир и толуол).

Для расчета использовался метод DFT с функционалом B97–D и базисным набором 6-311++G** (программа Gaussian09). Для учета неспецифической сольватации использовалась PCM модель.

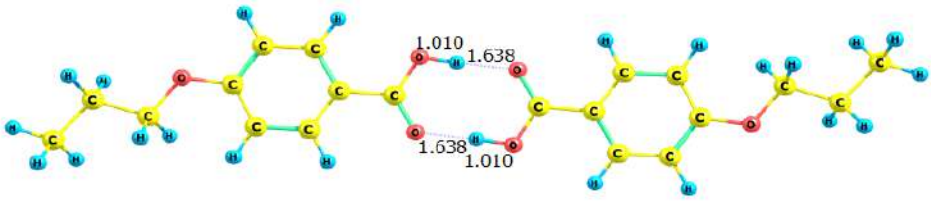


Рис. 1. Геометрическое строение **A···A** в газовой фазе.

Установлено, что геометрические характеристики водородной связи димера **A···A** под влиянием растворителя изменяются в зависимости от полярности растворителя.

Так, при учёте сольватационных взаимодействий в системе этанол–**A···A,** длины связей O–H в **A···A** увеличиваются на 0.002 Å, а длины водородных связей H···O уменьшаются на 0.016 Å, по сравнению с длинами соответствующих связей в газовой фазе (рис. 1). При этом изменяются частоты валентных колебаний связей O–H, так как при увеличении длин связей O–H частоты валентных колебаний ν_{OH} понижаются.

Таблица 1. Энергетические параметры димера **A···A** в разных средах

Растворитель (ε)	Этанол (24.55)	Диэт. эфир (4.33)	Толуол (2.38)
$E_{ВЗМО}$, эВ (**A···A**)	-5.79	-5.74	-5.70
$E_{НСМО}$, эВ (**A···A**)	-2.37	-2.28	-2.21
V, ккал/моль	8.74	5.77	3.76

Из табл. 1 видно, что наиболее сильное понижение $E_{ВЗМО}$ и $E_{НСМО}$ димера **A···A** происходит в среде этанола. Также в системе этанол–**A···A** наблюдается наибольшая сила взаимодействия растворитель–растворенное вещество (V).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (грант 4.7121.2017/8.9).

Супрамолекулярные комплексы бис(дипиррометенатов) цинка(II) с фуллереном C_{60}

Луканов М.М.[1,2], Ксенофонтов А.А.[1], Бичан Н.Г.[1], Антина Е.В.[1]
[1] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: lukanov-9b@yandex.ru

Супрамолекулярные комплексы и структуры на основе фуллеренов привлекают особое внимание в связи с перспективами их применения в фотосинтетических и фотонных устройствах. Большое количество работ посвящено исследованиям гибридных супрамолекул, образованных металлокомплексами порфиринов, фталоцианинов и др. хромофоров, ковалентно привязанных к фуллеренам. Наряду с этим в последние годы формируется и другое весьма перспективное направление, основанное на супрамолекулярной самосборке фуллеренсодержащих систем за счет межмолекулярных взаимодействий различных типов. Главным преимуществом такого подхода является простота синтеза таких нековалентных хромофор-фуллереновых супрамолекулярных систем.

В связи с этим, одной из важных задач становится поиск красителей и люминофоров с мощными π-электронодонорными системами, что обеспечивает им эффективное комплексообразование с молекулами фуллеренов за счет π-стекинга. С этой точки зрения, новый класс люминофоров на основе биядерных *бис*(дипиррометенатов) цинка(II) состава $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ представляет значительный интерес. Геликаты $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ – люминесцентные красители с интенсивными, четкими, узкими полосами в спектрах поглощения, испускания и высокой селективностью характеристик флуоресценции к свойствам среды, что позволяет варьировать их квантовый выход от 0 до 100%.

В докладе представлены результаты синтеза и экспериментально-теоретического исследования супрамолекулярных структур на основе *бис*(дипиррометенатов) цинка(II) и фуллерена C_{60}. Впервые показано, что $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ образует с C_{60} устойчивые супрамолекулярные комплексы. Реакцию образования супрамолекулярных комплексов изучали в толуоле при постоянной концентрации $[Zn_2\mathbf{L}_2]$, методом молярных отношений, с помощью флуоресцентного титрования. Необходимо отметить, что при увеличении концентрации C_{60} в растворе наблюдается постепенное тушение флуоресценции $[Zn_2\mathbf{L}_2]$. По результатам флуоресцентного титрования и квантово-химического исследования обоснован состав и наиболее вероятный механизм образования супрамолекулярных комплексов на основе $[Zn_2\mathbf{L}_2]$ и C_{60}. Получены и проанализированы особенности их спектров поглощения, флуоресценции, ИК и DOSY. Обоснована перспектива использования полученных супрамолекулярных систем на основе $[Zn_2\mathbf{L}_2]\cdot$и C_{60} в качестве компонентов для фотосинтетических и фотонных устройств.

Модифицирование фоторезиста для высокотемпературного напыления в процессе «взрывной» фотолитографии

Лысич Д.В.[1,2], Зеленцов С.В.[1]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Научно-производственное предприятие «Салют», Нижний Новгород, Россия*
E-mail: ldv892551@mail.ru

Для получения металлических проводников нано размеров возрастает роль «взрывной» фотолитографии, поэтому усовершенствование данной технологии актуально.

Суть процесса обратной («взрывной» фотолитографии) заключается в следующем: после проявления фоторезиста, на пленку фоторезиста напыляется тонкая пленка материала. Далее сформированная структура выдерживается в органическом растворителе. Крезол- и фенолформальдегидные смолы, входящие в состав фоторезиста, набухают при насыщении их такими растворителями, как ДМФА, диоксан, ацетон, ДМСО и т. д. Увеличение объема пленки приводит к возникновению в ней механических напряжений, что приводит к уменьшению адгезии пленок к подложке. Таким образом, появляется возможность отслаивания фоторезистной маски (ФРМ), с нанесенным на ее поверхность слоем металла. Таким образом, пленка напыленного материала остается только в незащищенных фоторезистом местах. В результате образуется металлический проводник из напыленного материала.

Часто материал металлического проводника напыляется при высоких температурах. При сильном нагреве в позитивном фоторезисте (фенолформальдегидной смоле) возникают химические сшивки с образованием резола. На стадии термического нанесения слоя происходит термическая модификация неэкспонированных участков фоторезиста, приводящая к частичной или полной потере их растворимости, благодаря чему стадия растворения участков фоторезистной маски с нанесенным слоем может быть затруднена или вовсе не произойти. Поэтому маска фоторезиста перед стадией высокотемпературного напыления нуждается в модификации, не приводящей к указанному недостатку. Сделать это можно, используя имидизацию фоторезиста.

В данном процессе «взрывной» фотолитографии полностью исключены стадии фотолитографических процессов с использованием щелочных растворов, поэтому его можно использовать также для получения рельефа из халькогенидов, например ZnSe.

Влияние температуры на оптические свойства купажей растительных масел

Мельникова М.И., Нечипоренко А.П., Успенская М.В.
Научно-исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: melnikova-69@yandex.ru

Целью данной работы являлось исследование методами рефрактометрии и ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения влияния температурного режима (20 и 90°С) процесса смешивания на оптические характеристики купажей из оливкового и льняного масел в зависимости от их соотношения (0–30–50–70–100 %) и порядка смешивания. Данные, полученные методом рефрактометрии (рис. "а"), показали, что зависимости «йодное число (ИЧ)–состав», полученные через 12 часов после купажирования масел (кр. 1 и 3) при 20°С, имели вид вогнутой кривой, тогда как зависимости 2 и 4 для купажей, приготовленных при 90°С – линейный характер. Однако через две недели хранения купажей, приготовленных при 20°С (кр. 5), зависимости практически полностью совпали. То есть, основная роль в изменении оптических показателей, очевидно, принадлежит природе смешиваемых ингредиентов, а нагревание смеси интенсифицирует процесс трансформации триглицеридных ассоциатов и их комплексов.

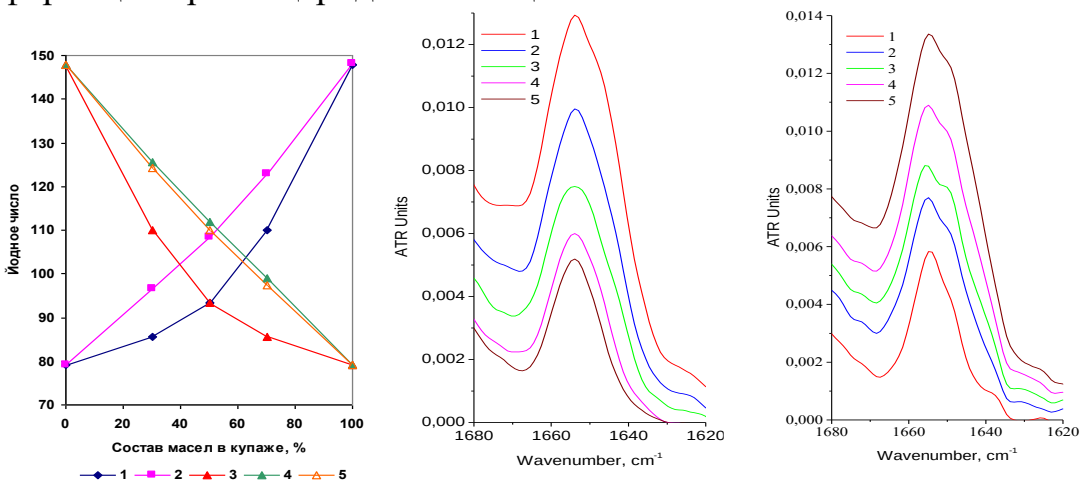


Рисунок. а) Зависимости ИЧ = f(состав, %): льняное + оливковое: 1 – 20, 2 – 90°С; оливковое + льняное: 3, 5 – 20, 4 – 90°С; фрагменты ИК-спектрвов (1653 см$^{-1}$): б) льняное + оливковое – 20°С; в) оливковое + льняное – 90°С

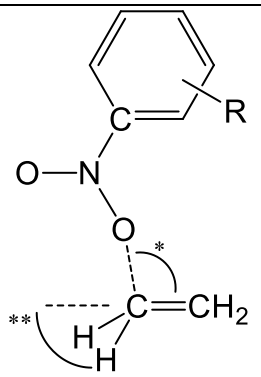
Это следует из сопоставления увеличенных фрагментов спектральных кривых исследуемых композиций в области поглощения колебаний С=С-связей (1653 см$^{-1}$) - рисунки "б" и "в", и проявляется в изменении формы полос, их уширении и структуризации при сохранении последовательности в рассматриваемом ряду образцов. Соответствующие изменения претерпевают и полосы валентных (3008 см$^{-1}$) и деформационных (722 см$^{-1}$) колебаний СН-группировок при двойной связи (СН=СН), подтверждая структурные изменения индивидуальных масел в составе купажей.

Влияние акцепторных и донорных заместителей в *орто, мета* и *пара* положениях в молекуле нитробензола на реакцию взаимодействия с этиленом

Минасян Ю.В., Плехович С.Д., Дегтяренко А.И., Космачева К.Д., Зеленцов С.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail:yram6@rambler.ru

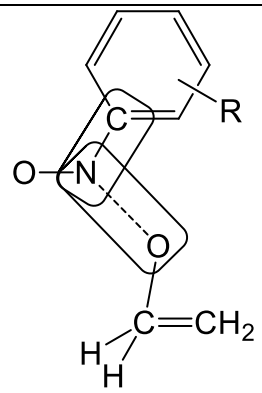
Методом uB3LYP/6-311g++(d,p) в газовой фазе выполнено моделирование реакции этилена с *орто, мета, пара* – метил нитробензолом, хлор нитробензолом, $(CCl_3)PhNO_2$, $(CF_3)PhNO_2$ в T_1 состоянии, а также определено влияние положения заместителей донорного и акцепторного типа в бензольном кольце на энергию активации исследуемой реакции. Установлено, что в ходе реакции образуется окись этилена и нитрозосоединение.

Табл. 1. Геометрия переходного состояния 1 и кинетика реакции 1

нитробензол	
r(C-O)=2.27 $\varphi_{атак.}$=97.9 $\varphi_{пирам.}$=67.9 E_a=2.7 $\Delta_r H$ = -15.0	

R	*орто*	*мета*	*пара*
CH_3	r(C-O)=2.14 *$\varphi_{атак.}$=100.8 **$\varphi_{пирам.}$=67.9 E_a= 3.7 $\Delta_r H$ = -13.4	r(C-O)=2.26 *$\varphi_{атак.}$=97.78 **$\varphi_{пирам.}$=67.9 E_a= 2.8 $\Delta_r H$ = -14.9	r(C-O)=2.26 *$\varphi_{атак.}$=97.85 **$\varphi_{пирам.}$=67.9 E_a= 3.0 $\Delta_r H$ = -14.8
CCl_3	r(C-O)=2.16 *$\varphi_{атак.}$=100.42 **$\varphi_{пирам.}$=67.8 E_a= 3.0 $\Delta_r H$ = -12.7	r(C-O)=2.43 *$\varphi_{атак.}$=97.10 **$\varphi_{пирам.}$=67.8 E_a= 1.7 $\Delta_r H$ = -15.9	r(C-O)=2.52 *$\varphi_{атак.}$=98.6 **$\varphi_{пирам.}$=67.8 E_a= 1.7 $\Delta_r H$ = -15.9
CF_3	r(C-O)=2.23 *$\varphi_{атак.}$=98.9 **$\varphi_{пирам.}$=67.8 E_a= 1.8 $\Delta_r H$ = -14.6	r(C-O)=2.51 *$\varphi_{атак.}$=97.9 **$\varphi_{пирам.}$=67.8 E_a= 1.4 $\Delta_r H$ = -16.1	r(C-O)=2.56 *$\varphi_{атак.}$=99.73 **$\varphi_{пирам.}$=67.7 E_a= 1.3 $\Delta_r H$ = -16.1
Cl	r(C-O)=2.14 *$\varphi_{атак.}$=100.85 **$\varphi_{пирам.}$=67.9 E_a= 3.4 $\Delta_r H$ = -12.6	r(C-O)=2.38 *$\varphi_{атак.}$=97.03 **$\varphi_{пирам.}$=67.81 E_a= 1.9 $\Delta_r H$ = -15.7	r(C-O)=2.33 *$\varphi_{атак.}$=97.25 **$\varphi_{пирам.}$=67.8 E_a= 2.2 $\Delta_r H$ = -15.5

Табл.2. геометрия переходного состояния 2 и кинетика реакции 2

нитробензол	
r(N-O)=2.14 $\Delta\mu$(N-O)=0.082 $\Delta\mu$(N-C)=1.204 E_a=13.5 $\Delta_r H$ = -24.0	

орто	*мета*	*пара*
r(N-O)=2.14 $\Delta\mu$(N-O)=0.082 $\Delta\mu$(N-C)=1.204 E_a=13.5 $\Delta_r H$ = -24.0	r(N-O)=1.87 $\Delta\mu$(N-O)=0.08 $\Delta\mu$(N-C)=0.587 E_a=14.9 $\Delta_r H$ = -20.2	r(N-O)=1.88 $\Delta\mu$(N-O)=0.07 $\Delta\mu$(N-C)=0.307 E_a=14.9 $\Delta_r H$ = -19.3
r(N-O)=1.86 $\Delta\mu$(N-O)=0.299 $\Delta\mu$(N-C)=0.404 E_a=12.4 $\Delta_r H$ = -29.9	r(N-O)=1.86 $\Delta\mu$(N-O)=0.302 $\Delta\mu$(N-C)=0.302 E_a=14.9 $\Delta_r H$ = -20.3	r(N-O)=1.85 $\Delta\mu$(N-O)=0.203 $\Delta\mu$(N-C)=0.095 E_a=14.9 $\Delta_r H$ = -19.8
r(N-O)=1.86 $\Delta\mu$(N-O)=0.195 $\Delta\mu$(N-C)=0.939 E_a=12.9 $\Delta_r H$ = -26.1	r(N-O)=1.86 $\Delta\mu$(N-O)=0.113 $\Delta\mu$(N-C)=0.548 E_a=14.9 $\Delta_r H$ = -20.3	r(N-O)=1.85 $\Delta\mu$(N-O)=0.141 $\Delta\mu$(N-C)=0.334 E_a=14.9 $\Delta_r H$ = -19.9
r(N-O)=1.87 $\Delta\mu$(N-O)=0.043 $\Delta\mu$(N-C)=1.5 E_a=12.4 $\Delta_r H$ = -26.2	r(N-O)=1.86 $\Delta\mu$(N-O)=0.096 $\Delta\mu$(N-C)=0.575 E_a=14.9 $\Delta_r H$ = -20.2	r(N-O)=1.87 $\Delta\mu$(N-O)=0.876 $\Delta\mu$(N-C)=0.510 E_a=14.9 $\Delta_r H$ = -19.9

Электронные спектры флуоресценции 1-(N-фенил)аминонафталин-8-сульфокислоты: TDDFT интерпретация

Первухина Н.В., Федоров М.С.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: pervukhina.nv@mail.ru

Одним из наиболее бурно развивающихся направлений химической науки является поиск и исследование веществ, способных к флуоресценции, среди которых можно выделить класс производных нафталина. Кроме того, они обладают биологической активностью, например, 1-(N-фенил)аминонафталин-8-сульфокислота (ФАНСК) используется в качестве ингибитора фибрил белка транстиретина (TTR), обеспечивающего транспорт тироксина и ретинола, что позволяет бороться с амилоидозом. Экспериментальные данные о строении подобных соединений в конденсированной фазе свидетельствуют о наличии различных форм их существования, которые напрямую связаны с условиями среды. Это может быть молекулярная, цвиттер-ионная или ионные формы. Очевидно, что каждая из них обладает особенностями электронного строения, и как следствие, отличающимися оптическими свойствами. Было выполнено сравнение рассчитанных (DFT/B3LYP/6-311++G**, TDDFT) спектров испускания катионной и молекулярной форм молекулы ФАНСК, причём, теоретический спектр был описан с помощью механизма доплеровского уширения (ChemCraft), так как экспериментальные спектры [1] содержат довольно широкие полосы. Предполагается, что при уменьшении кислотности катионная форма будет переходить в молекулярную, что может обуславливать наблюдаемый сдвиг полос в экспериментальном спектре. Из рисунка видно, что при низких значениях pH наблюдается полоса при 485 нм, в то время как при повышении pH полоса сдвигается в длинноволновую область спектра на 35 нм. Следует отметить, что теоретические спектры хорошо воспроизводят тенденцию эксперимента, однако положение полос и интенсивности отличаются на фиксированную величину.

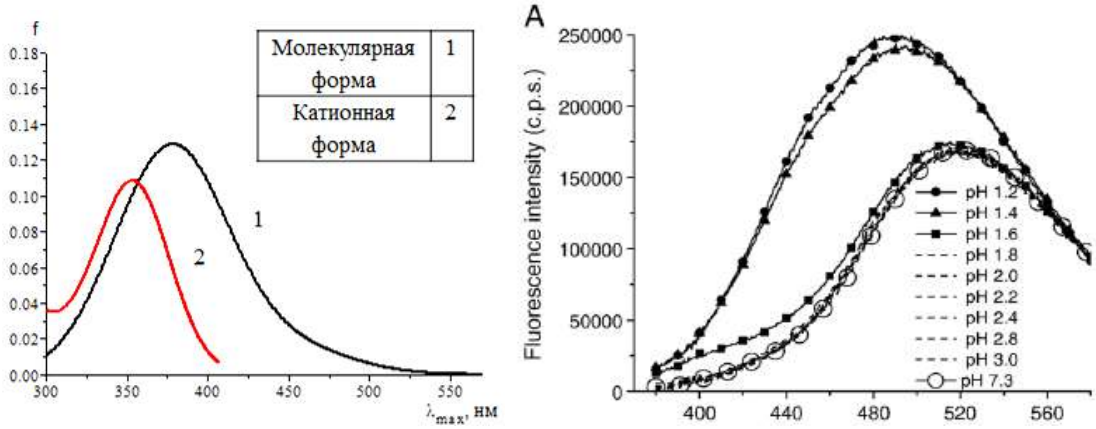


Рис.1 Сравнение теоретических (слева) электронных спектров флуоресценции катионной и молекулярной форм ФАНСК с экспериментальным (справа) [1]

Список литературы

[1] Gasymov O. K., Glasgow B. J. // Biochim. Biophys.Acta. 2007. V. 1774. P. 403.

Фотокаталитическая активность квантовых точек Mn:CdS, стабилизированных тиогликолевой кислотой

Сагдеев Д.О., Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: demsagdi@yandex.ru

Полупроводниковые наночастицы могут использоваться в качестве фотокатализаторов для разложения водорастворимых органических загрязнителей [1]. Легирование КТ ионами марганца повышает эффективность фотокаталитической активности наночастиц [2].

В работе была исследована фотокаталитическая активность квантовых точек Mn:CdS, стабилизированных тиогликолевой кислотой на примере разложения родамина С. Изменение концентрации родамина в водной растворе исследовалось с помощью спектрофотометрии. Исследования фотокаталитической активности КТ с разными соотношениями Cd:Mn показали, что наибольшей скоростью фоторазложения обладают КТ, содержащие 6% ионов марганца. На рисунке 1 показано изменение интенсивности поглощения родамина С при облучении смеси КТ-родамин УФ-лампой с длиной волны излучения 365 нм.

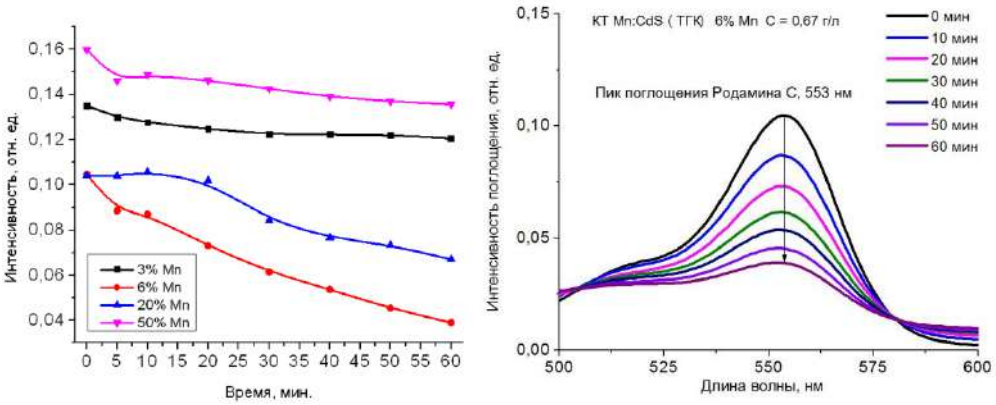


Рис. 1. Кинетические кривые (слева) и спектры поглощения смеси водных растворов родамина С + КТ $Cd_{0,94}Mn_{0,06}S$ в зависимости от времени (справа).

В процессе фоторазложения постепенно происходит агрегация и выпадение КТ, вероятно в результате деструкции стабилизатора – тиогликолевой кислоты. Процесс самоочищения раствора от отработанного вещества представляет интерес для применения данных наночастиц в очистке сточных вод.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160009.

Список литературы

[1] Козлова Е.А., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 9. С. 870-906.
[2] Wu J.-C., Zheng J., Wu P., Xu R. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115, P. 5675–5682.

Смешаннолигандные комплексы самария(III), тербия(III) на основе салицилиденгидразона [2-метилбензимидазол-1-ил]уксусной кислоты, ацетилацетона и 1,10-фенантролина

Сарнит Е.А. , Баевский М.Ю., Ягьяева В.Р.
Таврическая академия Крымского Федерального университета имени В.И. Вернадского, Симферополь, Россия
E-mail: easarnit@mail.ru

Соединения таких лантанидов как самарий и тербий с органическими лигандами проявляют характеристичную узкополосную люминесценцию в видимой области спектра, что позволяет использовать их для аналитического определения и разделения ионов металлов [1, 2]. Взаимодействием гидразида [2-метилбензимидазол-1-ил]уксусной кислоты с избытком 2-гидроксибензальдегида синтезирован салицилиденгидразон; состав соединения подтвержден данными элементного анализа (CHN-анализатор "Euro EA Elemental Analisyer"): $C_{17}H_{16}N_4O_2$, найдено/вычислено: 66,21/66,23 (C, %); 5,23/5,19(H, %); 18,18/18,18 (N, %); структура соединения подтверждена данными инфракрасной спектроскопии ("Perkin Elmer" FT-IR): ($\bar{\nu}$ max, см$^{-1}$): 3450 (OH), 3174 ($C_{ар}$–H), 3055 (NH), 2970, 2951 (CH_3), 2950, 2887 (CH_2), 2951 (CH), 1676 (амид I), 1613 (амид II), 1280 (C–O фенокс.), 1460 (C=N), 1514,1404, 1253 ($C_{ар}$–$C_{ар}$), 1338 (C–N), 852, 743, 736, 666, 598 ($C_{ар}$–H). С целью синтеза материалов, обладающих люминесценцией, изучено комплексообразование синтезированного пролиганда с самарием(III) и тербием(III); синтез координационных соединений осуществлен в два этапа: первый – получение комплекса на основе гексагидрата нитрата лантанида, ацетилацетона (HAcac) и 1,10-фенантролина (Phen); второй этап – синтез с использованием соответствующего промежуточного комплекса и салицилиденгидразона (H_2L) в хлороформе при соотношении реагентов 1 : 1. Состав и структура комплексов подтверждены данными элементного анализа, термогравиметрии и инфракрасной спектроскопии (рис. 1).

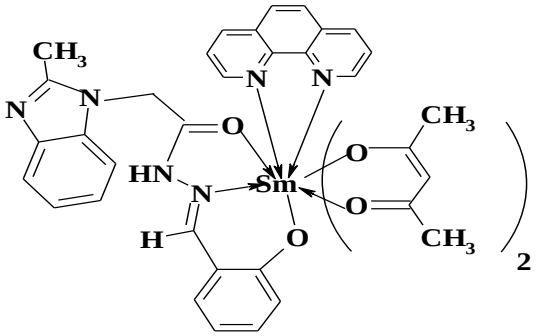


Рис. 1. Структура комплекса [Sm(HL)(Acac)(Phen)].

Список литературы

[1] Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П. // Киев. Наукова думка. 1989. 255 с.
[2] Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарёв М.Н. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1194-1214.

Синтез и люминесценция смешаннолигандного комплекса европия(III) на основе N-додецилиминодиуксусной кислоты, пентандиона-2,4 и 1,10-фенантролина

Сарнит Е.А. [1], Панкова М.Н.[1], Хайбуллаева Л.С.[1], Мельникова Е.Д.[2]
[1] *Таврическая академия Крымского Федерального университета имени В.И. Вернадского, Симферополь, Россия*
[2]*Медицинская академия Крымского Федерального университета имени В.И. Вернадского, Симферополь, Россия*
E-mail: easarnit@mail.ru

Координационные соединения лантанидов способны к фото- и электролюминесценции, обусловленной f-f-переходами [1]; N-додецилимино-диуксусная кислота и комплексы на её основе являются перспективными объектами для получения пленок Лэнгмюра-Блоджетт, поскольку молекула кислоты имеет в составе «длинный» углеводородный радикал ($-C_{12}H_{25}$): сочетание свойств катиона металла-комплексообразователя и органического лиганда позволяет формировать качественные пленочные покрытия [2]. Состав синтезированного соединения подтвержден данными термогравиметрии и элементного анализа (элементный CHN-анализатор “Euro EA Elemental Analisyer”), способ координации N-додецилиминодиуксусной кислоты и дополнительных хелатообразующих лигандов определен по данным инфракрасной спектроскопии (“Perkin Elmer” FT-IR) (рис. 1). Спектр возбуждения (максимум $\lambda_{возб}$ = 345 нм) и люминесценции комплекса европия(III) зарегистрирован с использованием спектрофлюориметра «Fluromax-4» (HORIBA Scientific) с Xe-лампой; положения максимумов полос люминесценции твердого образца комплекса европия(III) составляют соответственно: 590; 618; 688 и 699 нм (рис. 2), квантовый выход люминесценции равен 9,66%.

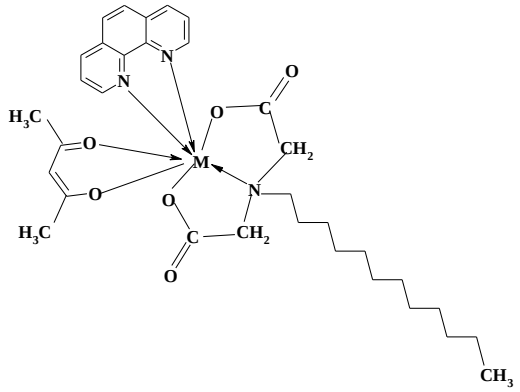


Рис. 1. Структура смешаннолигандного комплекса [Eu(L)(Acac)(Phen)].

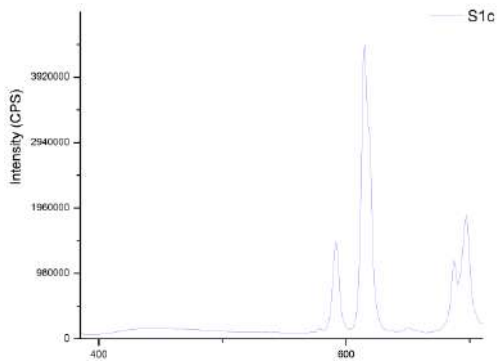


Рис. 2. Спектр люминесценции твёрдого образца комплекса [Eu(L)(Acac)(Phen)].

Список литературы

[1] Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарёв М.Н. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1194-1214.
[2] Чечель О.В., Николаев В.Н. // Успехи химии. 1990. С. 56-58.

Исследование самоорганизации солей щелочноземельных элементов и жирных кислот на поверхности водной субфазы

Силявка Е.С., Селютин А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lenasil1@mail.ru

В последние годы, интерес исследователей к электронным свойствам тонких плёнок, содержащих атомы металлов [1,2], не уменьшается. Однако процедура получения и переноса таких наностуктур классическим методом с использованием ванны Ленгмюра весьма трудоёмка. Поэтому нами было сделано предположение, что монослой может быть получен в геометрии капли непосредственно на подложке без дополнительного переноса. Образование плёнки на поверхности капли по предложенному методу было доказано с помощью ЛДИ - анализа. Механизм образования монослоя на поверхности капли был исследован при помощи оптической микроскопии. А также были определены углы смачивания процесса образования монослоя. Установлено, что формирование плёнки происходит на поверхности водной субфазы также как при получении плёнок в ванне Легмюра. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния было доказано, что при таком способе получения плёнок получаются коллапсированные монослои (Рис.1).

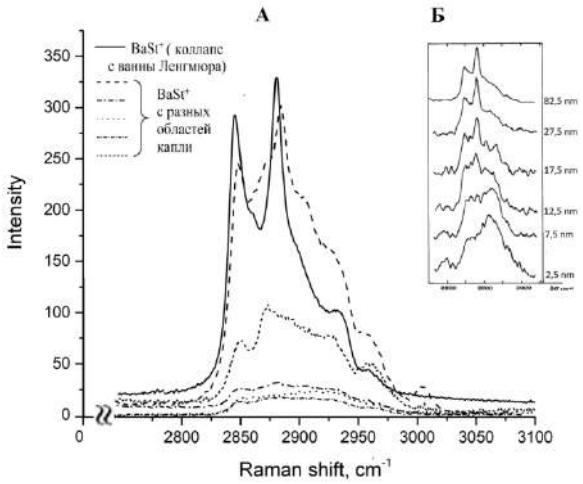


Рис. 1. Рамановские спектры (А) Экспериментальные данные
(Б) Литературные данные [3]

Список литературы

[1] Dimitrakopoulos C. D. et al. // Advanced. Materials. 2002. V. 14. №. 2. P. 99-117.
[2] Wang Q. H. et al. // Nature nanotechnology. 2012. V. 7. №. 11. P. 699.
[3] Harrand M. et al. // The Journal of chemical physics. 1987. V. 87. №. 9. P. 5176-5185.

Фотолюминесцентные комплексы цинка и кадмия с производными бензимидазола

Смирнова К.С.[1,2], Лидер Е.В.[1,2], Сухих Т.С.[2], Берёзин А.С.[2]
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: smirnova_ksenya96@mail.ru

Биологическая активность производных бензимидазола активно исследуется на протяжении многих лет, ряд соединений уже нашли свое применение в качестве фармацевтических препаратов, например, омепразол, угнетающий секрецию желудочной кислоты и используемый в лечении язв желудка [1]. Однако люминесцентные свойства данных соединений до сих пор мало изучены, хотя известны примеры органических люминофоров, содержащие в своей структуре бензимидазольный фрагмент [2].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию люминесцентных свойств комплексов галогенидов и нитратов Cd(II) и Zn(II) с 1-(1H-бензимидазол-1-ил-метил)-1H-бензотриазолом (L^1) и бис(бензимидазол-2-ил)метаном (L^2). Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа установлены молекулярные и кристаллические структуры комплексов $[Zn(L^1)_2Cl_2]$, $[Cd_4(L^2)_4Cl_6(EtOH)(H_2O)][CdCl_4]\cdot 6EtOH$ и $[Cd(L^2)_2(EtOH)_2][Cd(L^2)(NO_3)_3]_2\cdot 6EtOH$. Выполнены квантово-химические расчеты для подтверждения способа координации лигандов к ионам металлов. Изучены оптические свойства всех полученных соединений. Сняты спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции поликристаллических образцов лигандов (рис. 1) и комплексов, измерены квантовые выходы и времена жизни люминесценции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00294)

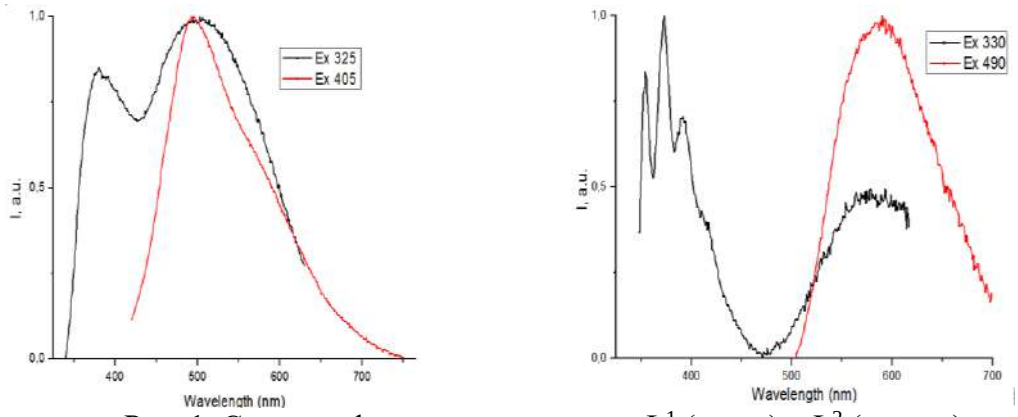


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции L^1 (слева) и L^2 (справа).

Список литературы

[1] Andersson T. // Clin. Pharmacokinet. 1996. V. 31. P. 9-28.
[2] Красовицкий Б. М., Афанасиади Л. Ш., Тур И. Н. // Патент № 731737. 1978.

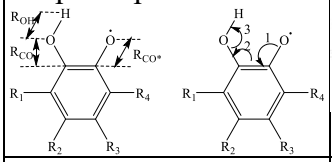
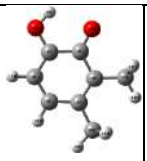
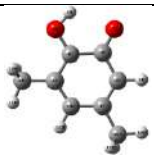
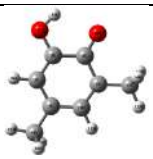
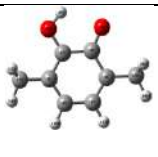
Полуэмпирические квантово-химические исследования замещенных 2- оксифеноксилов

Тохмет А.С., Козлова О.К., Курманова А.Ф., Кутжанова К.Ж., Пустолайкина И.А.
Карагандинский государственный университет им. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: arailym_21_97@mail.ru

Интересно было бы рассмотреть кислотно-основные свойства, геометрические и энергетические характеристики модельных молекул моно- и бизамещенных 2-оксифеноксилов, используя квантово-химические полуэмпирический методы PM6 в неограниченном Хартри-Фоковском приближении программного пакета Gaussian09.

Установлено, что в случае введение метильной группировки в параположение по отношению к радикальному центру в большей мере стабилизирует монозамещенный оксифеноксил, чем замещение по мета- или ортоположениям. В случае двузамещенных радикальных систем, наибольшую устойчивость молекулам в газофазном состоянии придают замещения в сочетании положений орто- и пара. Анализ данных, представленных в таблице, указывает на влияние местоположения заместителей не только на энергетические, а также и на геометрические параметры оксифеноксилов.

Таблица 1. Геометрические и энергетические характеристики двузамещенных 2-оксифеноксилов, согласно PM6 UHF исследованиям

Параметр 						
E, кДж/моль	-248,70	-249,33	-256,42	-259,05	-250,64	-257,21
R_{OH}, Å	1,01793	1,01790	1,02067	1,01687	1,01840	1,01788
R_{CO}, Å	1,35191	1,34946	1,34604	1,35175	1,35071	1,34952
R_{CO*}, Å	1,22632	1,22713	1,22536	1,22847	1,22755	1,22551
/_1	119,044	118,282	118,189	118,800	118,433	118,993
/_2	117,829	118,453	118,207	118,220	117,850	188,677
/_3	109,505	109,704	109,333	109,787	109,543	109,643
μ, Debye	3,8026	3,1007	3,7058	3,2675	2,4182	4,3477

Таким образом, можно заметить, что приведенные результаты согласуются с данными о реакционной способности и влиянии заместителей по бензольному кольцу, любое соседство метильных групп в бензольном кольце оксифеноксилов дестабилизирует свободный радикал, независимо от орто-, мета- или параположений гидроксильной группы и радикального центра.

Фотохромный адсорбент радиоактивных ионов цезия

Федулова А.Д.[1], Агафонов А.В.[2]

[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Иститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: fedulova2707@gmail.com

Одним из глобальных вопросов современности является загрязнение окружающей среды. Поиск и создание эффективных материалов, способных не только поглощать, но и быстро обезвреживать токсичные ионы, является перспективным направлением. Например, радиоактивные изотопы цезия, которые выделяются при делении ядер при испытании оружия, пагубно влияют на биосферу и на человека. Попадание радиоцезия в организм человека ослабляет его и дает возможность проникновению других радиоактивных ионов, что в дальнейшем может привести к развитию лучевой болезни. Материалы, претендующие на нейтрализацию радиоактивных ионов, должны обладать микромезопористой структурой. Одним из возможных вариантов рассматривается композитный материал на основе наночастиц прусского синего и диоксида титана (TiO_2).

Целью исследования являлась разработка материала на основе прусского синего, способного поглощать радиоактивные ионы цезия. Прусский синий, он же ферроцианид железа, берлинская лазурь и др., относят к классу координационых полимеров, который может быть в различных формах от $KFe[Fe(CN)_6]$ до $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. В молекуле ферроцианида железа присутствуют ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+}, которые под воздействием некоторых потенциалов могут изменять окислительное состояние, что сопровождается фотохромными переходами. Диоксид титана является классическим фотокатализатором. При облучении ультрафиолетовым светом TiO_2, на поверхности возбуждаются электроны, которые способствуют восстановлению иона железа внешней сферы молекулы прусского синего до прусского белого:

$$\underset{\text{Прусский синий}}{Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3} + 4e^- + 4K^+ \leftrightarrow \underset{\text{Прусский белый}}{K_4Fe_4^{2+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3}.$$

Процесс восстановления ионов железа обратим, окисление ионов железа под действием кислорода воздуха изменяет окраску с белого на синий.

В работе был получен фотохромный материал на основе диоксида титана и прусского синего, обладающий развитой поверхностью. Известно, что прусский синий способен поглощать ионы K^+, Li^+, Na^+, Cs^+ и др. В восстановленную форму феррицианида железа – прусский белый – проникает гораздо больше ионов Cs^+, за счет появления в молекуле новых центров для щелочных ионов. На основе разработанного материала можно создать высокоэффективные нейтрализаторы высокотоксичных и радиоактивных соединений.

Электронные спектры поглощения мономера и димера 4-н-пропилоксикоричной кислоты

Чернова Е.М.[1], Бубнова К.Е.[2], Гиричева Н.И.[1]
[1]*Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: chernova-em@mail.ru

Ароматические карбоновые кислоты обычно существуют в кристаллах в виде димеров, образующихся за счет водородного связывания. Наличие межмолекулярных водородных связей (ММВС) способствует появлению жидкокристаллических свойств таких соединений.

Целью настоящей работы явилось выявление различий в электронных спектрах поглощения (ЭСП) мономера и димера кислоты и возможности использования данных спектров для идентификации молекулярных форм этих кислот, существующих в растворителе. Объектами исследования явились мономер (А) и димер (А···А) 4-н-пропилоксикоричной кислоты. Нами проведена полная геометрическая оптимизация данных молекул и расчет частот колебаний (DFT/B97D/6-311++G**), а также электронных спектров поглощения (TD-DFT/B97D/6-311G**).

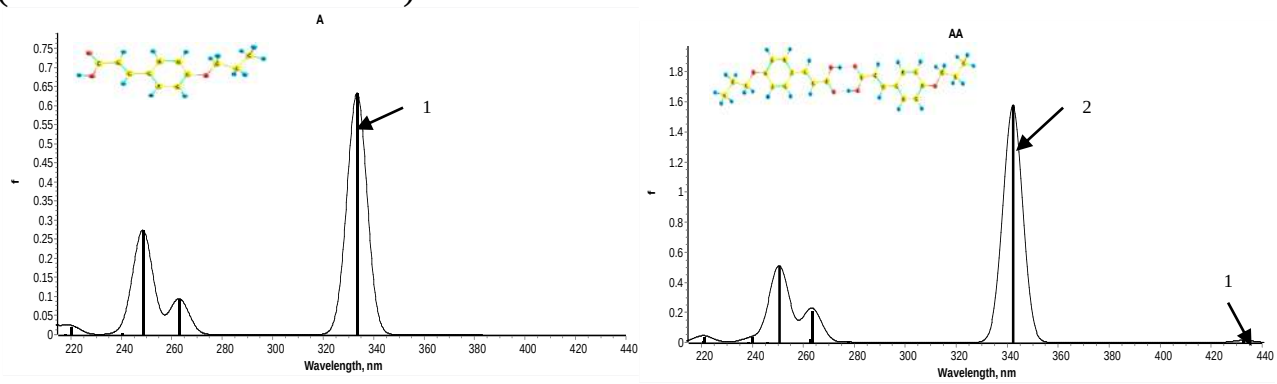


Рис. 1. Электронные спектры поглощения мономера (А) и димера (А···А) 4-нпропилоксикоричной кислоты.

В целом, спектры как А, так и А···А довольно похожи, с разницей в том, что интенсивность полос с спектре димера значительно выше. Самая интенсивная линия (1) при 333нм (f=0.63) в ЭСП мономера соответствует электронному переходу между его граничными орбиталями (ГО), в то время как в спектре димера переход (1) между ГО при 433нм имеет незначительную интенсивность (f=0.01). Таким образом, в димере наблюдается батохромный сдвиг полосы (1) и ее гипохромный эффект. В то же время самая интенсивная полоса поглощения (2) в димере при 342нм (f=1.58), довольно близка по своему положению к полосе (1), что затрудняет идентификацию этих молекулярных форм на практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (4.7121.2017/8.9)

Люминофоры на основе однослойных углеродных нанотрубок и дипиррометенатов бора(III)

Шерудилло А.С.[1,2], Антина Л.А. [1], Березин М.Б.[1], Дышин А.А.[1]
[1] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: artsherudillo@gmail.com

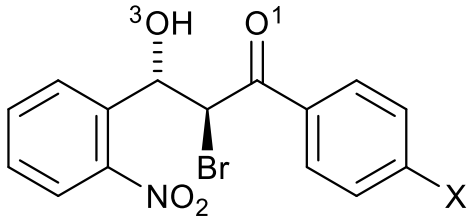
Большие перспективы практического применения однослойных углеродных нанотрубок связаны с присущим им набором привлекательных механических, оптических и других практически важных характеристик. Но еще больший интерес представляют возможности получения материалов с новыми свойствами на основе углеродных нанотрубок, которые они приобретают при взаимодействии с другими веществами, образуя различные производные. Основными видами производных углеродных нанотрубок являются: эндоэдральные (заполненные) нанотрубки, образующиеся в результате внедрения атомов других веществ в полость нанотрубок; экзоэдральные нанотрубки (нанотубулярные аддукты), образующиеся в результате присоединения к нанотрубкам атомов других веществ; гетеронанотрубки (легированные нанотрубки), образующиеся в результате замещения углеродных атомов нанотрубок атомами других веществ; интеркалированные нанотубулярные сростки, образующиеся в результате внедрения атомов других веществ в межтрубное пространство. В данной работе представлены первые результаты исследований, направленных на получение гибридных материалов в виде твердых полиметилметакрилатных матриц или жидких растворов в органических растворителях люминофоров двух типов − дипиррометенатов бора(III) и однослойных углеродных нанотрубок. Для выполнения исследований были использованы синтезированные в ИХР РАН структурно модифицированные комплексы бор(III)дипиррометенатов (*BODIPY*) и полученные по оригинальной методике устойчивые суспензии с высокой концентрацией индивидуальных углеродных нанотрубок в этаноле или диметилацетамиде. В докладе обсуждаются влияние структурных факторов и межмолекулярных взаимодействий на фотонику и другие физико-химические свойства полученных новых люминофорных материалов с расширенным от видимой до ИК-области диапазоном спектра поглощения и испускания за счет фотоники функционализированных BODIPY-красителей и однослойных углеродных нанотрубок. Обсуждаются особенности получения и фотостабильность твердотельных полимерных материалов с привлекательными спектрально-люминесцентными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-06008_мк)

Анализ электронной плотности в кристаллах 3-гидроксикетонов с межмолекулярным взаимодействием карбонильных групп "голова к голове" и PCP-пинцетного комплекса марганца(I)

Штейнгольц С.А., Файзуллин Р.Р.
ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
E-mail: sergey.shteingolc@yandex.ru

Методами рентгеноструктурного анализа и квантово-топологического анализа рассчитанной и экспериментальной электронной плотности изучены особенности внутри- и межмолекулярных взаимодействий в серии (2*RS*,3*RS*)-1-арил-2-бром-3-гидрокси-3-(2-нитрофенил)-пропан-1-онов (Рис. 1) и природа координационных связей Mn–P и Mn–C на примере PCP-пинцетного комплекса Mn(I) (Рис. 2).



X = CH_3 (**1**), Cl (**2**), H (**3**)

Рис. 1. Структурные формулы β-гидроксикетонов 1-3.

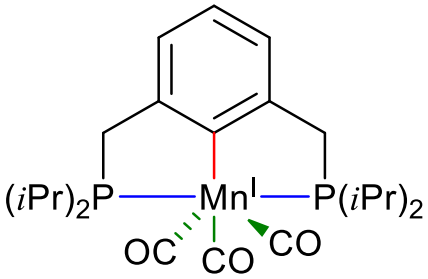


Рис. 2. Структурная формула PCP-пинцетного комплекса марганца(I).

Было обнаружено, что в кристаллах **1-3** реализуется необычный короткий контакт между атомами кислорода O(1) карбонильных групп (**1**: 2.887(3), **2**: 2.888(4) и **3**: 2.781(4) Å). Связывающая природа этого взаимодействия подтверждается данными топологического анализа рассчитанной электронной плотности. Этот контакт вместе с классической водородной связью O(3)–H(3)…O(1) участвует в формировании кристаллографического центросимметричного синтона, который сохраняется в кристаллической структуре всех трёх исследованных соединений.

В ходе топологического анализа экспериментальной электронной плотности комплекса **4**, была обнаружена и описана ранее неисследованная связь Mn–C(arom).

Авторы благодарят проф. Ю. Р. Хуснутдинову и проф. В. А. Мамедова за предоставленные образцы. Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01209).

Синтез и зеленая фотолюминесценция молекулярных комплексов двухвалентного европия $EuL_2\cdot(THF)_2$ (L = fod, acac, dpm, Ac)

Якупова С.М.[1], Газеева Д.Р.[1], Галимов Д.И.[1], Булгаков Р.Г.[2]
[1]*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
[2]*Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия*
E-mail: eliseevasm@yandex.ru

Молекулярные комплексы двухвалентных лантанидов находят широкое применение в качестве катализаторов и реагентов в органическом синтезе, органических люминофоров. В связи с этим разработка новых методов синтеза и изучение люминесцентных свойств растворимых комплексов двухвалентных лантанидов является актуальной задачей.

В данной работе нами предложен новый подход к получению молекулярных комплексов $EuL_2\cdot(THF)_2$ (L = fod, Acac, dpm, Ac), основанный на взаимодействии β-дикетонатов $EuL_3\cdot(H_2O)_x$ (x = 0, 1, 6) с Bu^i_2AlH в ТГФ. Исходные комплексы $Eu(fod)_3$ и $Eu(Acac)_3\cdot H_2O$ хорошо растворяются в ТГФ с образованием светло-желтых растворов, комплексы $Eu(Ac)_3\cdot 6H_2O$ и $Eu(dpm)_3$, напротив, в ТГФ не растворяются. При добавлении Bu^i_2AlH к $EuL_3\cdot(H_2O)_x$ в ТФГ наблюдается исчезновение твердой фазы и образование насыщенных желто-зеленых растворов. Путем осаждения из этих реакционных растворов выделены твердые комплексы состава $EuL_2\cdot(THF)_2$ с выходами 16-45% от теоретически возможных. С использованием метода фотолюминесценции (ФЛ) измерены спектры ФЛ ($\lambda_{ФЛ}$), времена жизни возбужденных состояний (τ) комплексов $EuL_2\cdot(THF)_2$ в реакционных растворах и квантовые выходы ФЛ ($\phi_{ФЛ}$) (Таблица 1). Отметим, что в литературе нами найден только один пример зеленой ФЛ Eu^{2+} в растворе диметилформамида (λ_{max} = 530 нм), наблюдаемой в результате обратимого фотохимического восстановления $Eu^{3+} \leftrightarrow Eu^{2+}$ [1].

Таблица 1.

L =	Acac	fod	Ac	dpm
$\lambda_{ФЛ}$, нм	560	565	550	565
τ, нс	359	316	308	337
$\phi_{ФЛ}$	0.21	0.29	0.19	0.28

Таким образом, при взаимодействии $EuL_3\cdot(H_2O)_x$ (L= fod, acac, dpm, Ac; x = 0, 1. 6) с Bu^i_2AlH в ТГФ были получены новые молекулярные комплексы двухвалентного европия $EuL_2\cdot(THF)_2$, обладающие яркой зеленой люминесценцией.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00201 Мол_а.

Список литературы

[1] Dimitriev O. P., Kislyuk V. V. Green luminescence of the europium chloride: dimethylformamide charge-transfer complex // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 377. P. 149-155.

СЕКЦИЯ 5

Физическая химия

4-Aminobenzoic acid two-component crystals: prediction and experiments

Drozd K.V., Manin A.N.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
E-mail: ksdrozd@yandex.ru

Search for techniques improving solubility of poorly soluble drugs is an important challenge for pharmaceutical industry. There are different techniques of enhancing drug solubility such as obtaining polymorphs, amorphous forms, hydrates/solvates, cyclodextrin complexes and other approaches. Cocrystals - two (or more) component systems held together by non-covalent interactions - have recently attracted increasing attention as a novel approach to drug modification. The object of the study is 4-aminobenzoic acid (PABA) that is a common cocrystal former widely used as a coformer for obtaining soluble forms of drugs. Cocrystal formation of 4-aminobenzoic acid has been screened with a variety of pyrimidine, pyridine and benzamide derivatives to understand how hydrogen bond donor/acceptor ratios and the position of a substituting group of the coformers affect cocrystallization. Four new cocrystals with 6-methyluracil, barbituric acic, 2-hydroxybenzamide, 4-hydroxybenzamide and one salt with emoxypine have been successfully obtained from solvent evaporation experiments, and their crystal structures have been determined. Based on the literature data, a correlation equation has been obtained linking the melting points of the PABA cocrystals/salts with the melting points of their coformers. The experimental melting points agreed quite well with the ones predicted by using the correlation equation. In this study, we have also tried to test the ability of the approach developed by us earlier [1, 2] to predict the probability of formation of two-component crystals knowing the melting temperatures and sublimation thermodynamic parameters of the individual compounds they are made from. The thermodynamic functions of the PABA cocrystal formation with a number of known cocrystals have been calculated. Based on the conducted calculations, twelve out of thirteen the two-component crystals selected in the analyzed literature were predicted correctly (92% correct coincidences).

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 16-53-150007).

References

[1] Perlovich G. L. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 7019-7028.
[2] Perlovich G. L. // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 2870-2883.

Thermodynamic parameters of conformational stabilizing effect caused by internal hydrogen bond in β-phosphorylated nitroxides in dipolar aprotic solvents

Shundrin L.A.[1], Pastukhov V.I.[1,4], Rockenbauer A.[2], Marqu S.R.A.[3]
[1]*N.N. Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*
[2]*Institute of Materials and Environmental Chemistry, Research Centre for Natural Sciences, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary*
[3]*Aix-Marseille Université, Marseille, France*
[4]*Novosibirsk State University Russia, Novosibirsk, Russia*
E-mail: shundrin@nioch.nsc.ru

Previously, we have shown that among diastereoisomeric nitroxides (NR) **1(z)** and **1(e)** NR **1(z)** has the largest sensitivity towards solvation due to it's conformational flexibility [1]. The structure of NR **1(z)** (Fig. 1) assumes the formation of internal hydrogen bond between hydroxyl and diethoxyphosphoryl groups. The bond stabilizes one of the canonical forms **1(z)$_a$** or **1(z)$_e$** depending on the solvent: nonpolar solvents reveal **1(z)$_a$** form, whereas polar solvents result in **1(z)$_e$** form (Fig. 2).

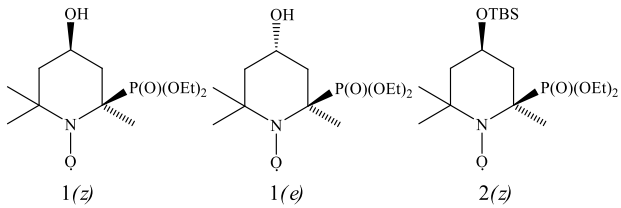


Fig. 1 Structures of nitroxides

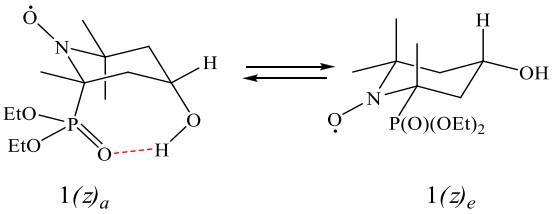


Fig.2. Conformational equilibrium for 1(z)

We have shown, that the equilibrium **1(z)$_a$** ⇄ **1(z)$_e$** in toluene, hexane and methylene dichloride results in drastic temperature dependence of the EPR spectra of NR **1(z)**. which is predominant in the form **1(z)$_a$** at high temperatures of the range studied (193<T<293 K) (the corresponding hyperfine coupling constants are a_N= 14.36 G, a_P=39.12 G) and in the form **1(z)$_e$** at low temperatures (the corresponding hyperfine coupling constants are a_N= 15.23 G, a_P=32.49 G). Based on the simulations of the EPR spectra of NR **1(z)** temperature dependences the corresponding thermodynamic parameters of the equilibrium **1(z)$_a$** ⇄ **1(z)$_e$** were found to be: (ΔH, ΔS) = (–18 kJ·mol^{-1}, –75 J/K· mol) in tuluene and ($\Delta_r H°$=-7.6 kJ·mol^{-1}, $\Delta_r S°$=-18 J/K· mol) in CH_2Cl_2 . Temperature studies of EPR spectra of NRs **1(e), 2(z)** showed no dynamic effects.

The authors thank Russian Foundation for Basic Researchers for financial support (Grant 18-03-00596) and Hungarian National Research, Development and Innovation Office (NKFTH), Grant (K119442)

References

[1] Audran G., Bosco L., Bremond P., Butscher T., S.R.A. Marque // Organic & Biomolecular Chemistry. 2016. V. 14. P. 1288-1292.

The method of NMR for investigation of chemical equilibrium in ethanol – formic acid – ethyl formate – water system

Sadaev A.A., Trofimova M.A.
Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia
E-mail: lexa_sadaev@mail.ru

The object of investigation was ethanol – formic acid – ethyl formate – water system with reaction of ethyl formate synthesis at 25°C and 35°C. Ethyl formate is an industrially important ester used, for example, in the production of paints and varnishes and polymer materials, in pharmaceutical and food industries. To study the area of chemical equilibrium (CE), the method of nuclear magnetic resonance (NMR) was used. This method is a new, unconventional method for systems under study and for set task. Sample preparation was carried out in the following way: initial ternary and quaternary mixtures of known overall composition belonging to the heterogeneous area were prepared in vials (5 ml) by gravimetric method and then sealed vials were placed in a liquid thermostat. After reaching chemical equilibrium (about 6 hours), sample was taken into new vial (2 ml) and then auxiliary substances was added into vial: ethyl acetate (standard substance), deuterated chloroform (solvent, about 90 % of sample volume) and methanol (it was added to homogenize the mixture of partially soluble water and chloroform). Finally, sample was taken from vial (2 ml) into NMR tube and composition of chemical equilibrium was studied by 1H NMR spectroscopy using 500 MHz Buker AVANCE III NMR spectrometer, equipped with a BBI probe head with inner coil for 1H nuclei. The spectra were acquired with an acquisition time of 3 s, a relaxation delay of 1 s, and a pulse with 30° flip angle; 142 scans were accumulated. The processing of the acquired spectra was carried out using MestReNova software. The uncertainty of determination of peaks' areas is estimated to be 3%. The peaks in NMR spectrum could be assigned to particular sets of chemically equivalent nuclei. The peak area is directly proportional to the number of nuclei in the corresponding set. If the components of a solution under study and assignment of peaks are known, then it is possible to calculate molar fractions from the values of peaks' areas. About 70 experimental point were obtained for each temperature. After processing the spectra and determining the compositions of chemical equilibrium, the data were visualized using Origin 9.5 software, 3D chemical surface was presented in concentration tetrahedron. Such presentation allow estimate exactly form, size and position of the chemical surface (i. e. chemical equilibrium area) of system under study at 25°C and 35°C. The results of investigation contribute to development of the fundamental thermodynamic theory and the thermodynamics of multicomponent liquid-phase systems with chemical interaction; the results can also be used, for example, to develop new and optimize existing industrial processes of ester synthesis with the aim of increase of their environmental friendliness, energy efficiency and resource saving.

The study was carried out using the funds of grant of Russian Science Foundation (project No. 17-73-10127).

The investigation of liquid-liquid equilibrium in the ternary subsystems of n-butanol-propionic acid-n-butyl propionate-water system at 333.15 K

Skvortsova I., Toikka M.A.
Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia
E-mail: Irina_98nis@outlook.com

World of science is always developing so that there is a number of methods to conduct the experiments and verify the obtained results. Due to this fact, the splitting area in multicomponent systems has been analyzed using an isothermal titration or "cloud-point" technique at first and then the data has been checked by gas chromatography.

The overall chromatographic analysis procedure included the preparation of the solutions using gravimetric method in vials, placing sealed and stirred up them into the liquid thermostat at 333.15 K, waiting for the phase equilibrium and the injection of each phase several times into the chromatograph. After receiving data on peak heights, internal normalization and relative calibration methods have been used to calculate equilibrium compositions.

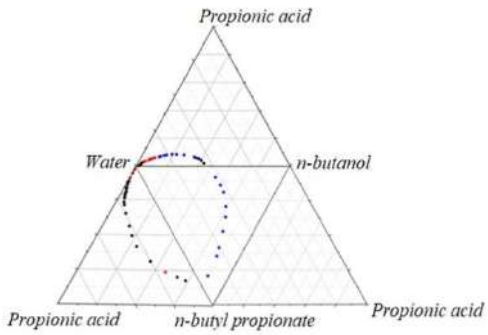


Fig. 1. Binodal curves for three ternary subsystems at 333.15 K.

For the titration process a special installation was assembled which consists of lamp, liquid thermostat, two-layer flask, magnetic stirrer and tripod. The solutions have been titrated until there was a second phase appearance, then heterogeneous system has been homogenized by propionic acid and titrated again. Binodal curves and tie-lines for all ternary systems (*n*-butyl propionate-propionic acid-water, *n*-butyl propionate-*n*-butanol-water, *n*-butanol-propionic acid-water) are presented in Gibbs triangles (Fig.1).

Obtained experimental data are useful for the organizing n-butyl propionate synthesis reaction at 333.15 K and for the development of coupled (reaction+phase transition) processes of chemical technology that require detailed information on the phase structure because there is thermodynamic data related to only one of the studied ternary systems in the literature at a different temperature [1].

Maria Toikka is grateful for the scholarship of President of Russian Federation (SP-2140.2016.1).

References

[1] Kim J.-K., Park D.-W. Liquid-Liquid Equilibrium for the Quaternary System of o-Xylene+Water+Propionic Acid+1-Butanol at 298.15 K and Atmospheric Pressure // Korean J. Chem. Eng. 2005. V. 22. №3. P.483-488

Phase equilibria in multicomponent systems with biofuel component

Smirnov A.A., Sadaeva A.A., Toikka M.A.
Saint-Petersburg state university, Saint-Petersburg, Russia
E-mail: st049810@student.spbu.ru

The study of the phase equilibrium in systems containing with biofuel component is of great interest in the production of alternative energy sources. But biofuel production is rather expensive and non-optimized. Therefore, optimization of biofuel production is necessary for the further development of this trend. It can be realized with the help of scientifically sound methods and taking into account basic thermodynamic and kinetic positions [1]. As a model, we have chosen the reaction mixture of n-butanol and acetic acid.

The purpose of this research is the investigation of liquid-liquid equilibria (LLE) in the quaternary system acetic acid – n-butanol – n-butyl acetate – water and its ternary sub-systems at 318,15 K and atmosphere pressure.

The experimental study of LLE was carried out by Gas chromatography method analysis for analytical determination of phase compositions.

The LLE data for ternary systems acetic acid – n-butyl acetate – water, acetic acid – n-butanol – water and n-butanol – n-butyl acetate – water were obtained and tie-lines were presented in Gibbs-Roseboom triangles. Moreover, data for quaternary systems acetic acid – n-butanol – n-butyl acetate – water with constant ratio of n-butyl acetate and n- butanol that is 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 were obtained and tie-lines were presented as the binodal surface in composition tetrahedron.

Acknowledgements: Authors acknowledge Resource Center of Saint Petersburg State University "Chemistry Educational Centre". Maria Toikka is grateful for the scholarship of President of Russian Federation (SP-2140.2016.1).

References

[1] Frolkova A.K., Raeva V.M. // Theor. Found. Chem. Eng. V. 44. №. 4. P. 545–556.

Адсорбция противоопухолевого препарата 5-фторурацила на пористых алюмосиликатах

Аликина Ю.А.[1], Калашникова Т.А.[2], Голубева О.Ю.[1]
[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: morozowa_u_a @mail.ru

5-Фторурацил (5-ФУ) - антиметаболит группы структурных аналогов пиримидина. Данный препарат широко применяется в клиническом лечении онкологических заболеваний. Особенностью данного препарата является то, что он относится к нейтральной слабой кислоте (схема диссоциации приведена ниже), это может препятствовать его интеркаляции в носитель в нейтральной среде.

В связи с этим целью представляемого исследования является оценка адсорбционного поведения лекарственного препарата 5-ФУ на слоистых и каркасных пористых алюмосиликатах в различных средах. Сорбция проводилась на образцах монтмориллонита (ММТ) с различным содержанием алюминия, нанотрубках галлуазита и цеолите Beta. Алюмосиликаты с загруженным лекарственным препаратом исследовались при помощи рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, ДТА.

По результатам проведенных исследований, было установлено, что противоопухолевый препарат 5-ФУ лучше всего сорбируется в щелочной среде со значением pH 11, что может быть подтверждено данными ДТА, представленными на рисунке 1. Наиболее ярко эффект был выражен у цеолита со структурой Beta (кривые 2,4). Анализ кривых ДТА показал, что наблюдаемые потери массы в интервале температур 360-570°С в количестве 9,8% - в случае цеолита Beta и 5,7% - в случае ММТ, соответствуют выходу 5-фторурацила, что подтверждает его загрузку в данные алюмосиликаты.

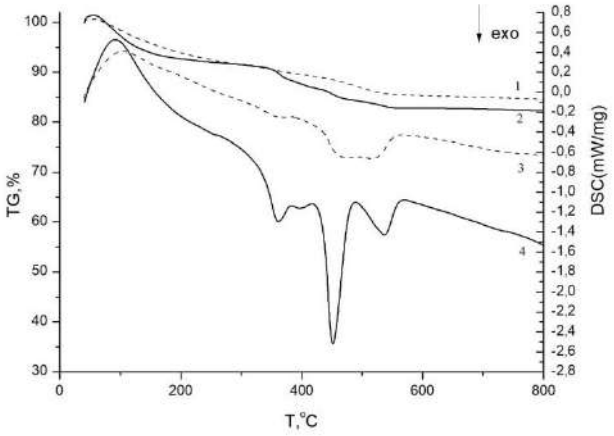


Рис. 1. Дифференциально-термические и термогравиметрические кривые ММТ (1,3) и цеолита Beta (2,4) с сорбированным фторурацилом.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №18-03-00156/18).

Изучение физико-химических свойств гевеина

Амосов А.А., Гусарова Е.В., Шипилова А.С., Князева С.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: *AmosovAleksey@mail.ru*

Гевеин – это кристаллический антимикробный пептид, состоящий из сорока трёх аминокислотных остатков. Содержится в вакуолярной фракции каучукового латекса Hevea brasiliensis. Обладает фунгицидным действием против некоторых штаммов грибов, что является физиологической необходимостью в условиях произрастания растения.

Исследуемый образец представляет собой твёрдый раствор состава $Hev_{0,8}M\text{-}Hev_{0,1}P\text{-}Hev_{0,1}\cdot 40H_20$.

Ранее нами впервые была измерена температурная зависимость теплоёмкости для гевеина в интервале температур от 5 до 344 К с использованием вакуумной адиабатической калориметрии. На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны стандартные термодинамические функции, такие как абсолютная энтропия, энтальпия и функция Гиббса нагревания гевеина во всем исследуемом интервале температур.

Теплоемкость в интервалах температур 5-220 К и 230-344 К монотонно и практически линейно увеличивается с ростом температуры. В диапазоне 220-230 К наблюдается пик с максимумом при температуре 222,8 К. Эта температура и принята за температуру фазового перехода. Фазовый переход из низкотемпературной тригональной в высокотемпературную ромбическую сингонию кристаллов гевеина обусловлен изменением положения молекул пептида относительно друг друга.

Этот переход можно отнести к переходу первого рода по классификации Эренфеста и к переходу типа 2I согласно феноменологической классификации Маккаллафа-Веструма. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было показано, что данный фазовый переход является обратимым. Также были рассчитаны энтальпия и энтропия фазового перехода.

С целью уточнения структурных данных был использован метод рентгеноструктурного анализа. Монокристалл пептида был выращен методом висячей капли.

Для определения коэффициентов теплового расширения образца гевеина использовали низкотемпературную порошковую рентгенографию в диапазоне температур 150-300 К. При понижении температуры обнаружилось значительное изменение рентгенограммы. В температурном промежутке 225-300 К кристаллы гевеина находятся в ромбической, а при 150-200 К – в тригональной сингонии. На основе полученных данных построены фигуры коэффициентов теплового расширения в плоском и объёмном виде.

Расчет термодинамических свойств франция

Андреева Я.А., Лаврентьева О.В., Гаркушин И.К.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: olavolga1965@gmail.com, andreevayaa2505@gmai.com

Свойства известных и вновь открытых элементов, простых веществ и химических соединений можно прогнозировать и рассчитывать различными методами. Важное значение имеют методы расчета и прогнозирования термодинамических свойств металлов 1А-группы периодической системы, входящих в состав современных теплоносителей.

В работе приводится аналитическое описание изобарной теплоемкости, энтальпии, энтропии, энтальпии сублимации от лития до цезия $F = f(Z)$, $F = f(1/Z)$, $F = f(r)$ (где F – свойство, Z – порядковый номер, r – атомный радиус щелочного элемента), в том числе в логарифмических координатах. Для аналитического описания и расчета использован пакет программ Table Curve 2D производства фирмы Jandel scientificTM и Microsoft Excel для Windows 98 производства фирмы Microsoft CorporationTM. По полученным аналитическим зависимостям выполнен расчет этих свойств для франция.

В результате проведенного исследования получены аналитические зависимости, позволившие рассчитать числовые значения указанных термодинамических свойств с учетом максимального коэффициента корреляции и минимального значения среднеквадратичного отклонения. Пример графической зависимости приведен на рис. 1 [1].

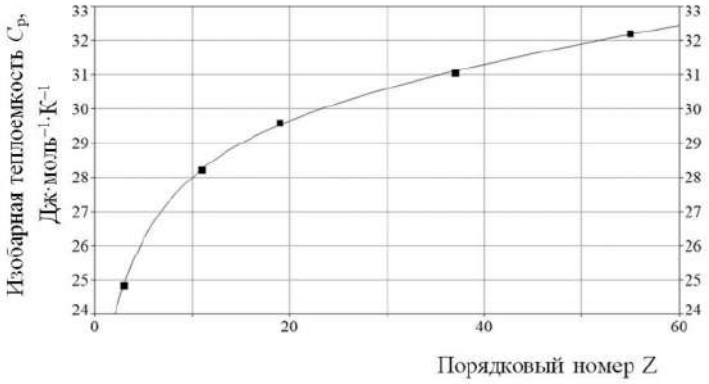


Рис. 1. Зависимость изобарной теплоемкости щелочных металлов от порядкового номера s^1-элемента.

Минимальному среднеквадратичному отклонению и максимальному коэффициенту корреляции удовлетворяют числовые значения свойств для франция: Cp = 33.75 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; $\Delta H = (H^0_{298.15} - H^0)$ = 7.80 кДж·моль$^{-1}$; $S^0_{298.15}$ = 91.79 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; $\Delta_s H^0$ = 73.22 Дж·моль$^{-1}$; $\Delta_s H^0_{298.}15$ = 71.37 Дж·моль$^{-1}$.

Список литературы

[1] Гаркушин И.К., Лаврентьева О.В., Андреева Я А., Яковлев В.М. // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 58. №4. С. 34-39.

Кристаллическая структура и физико-химические свойства твердых растворов общего состава $Sm_{2-\varepsilon}Ba_{3+\varepsilon}Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ (ε = 0; 0.125; *x* = 0; 1)

Ахмадеев А.Р., Головачев И.Б., Мычинко М.Ю., Волкова Н.Е.
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: t0lpar@yandex.ru

Исследование перовскитоподобных фаз состава $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ (где A – лантаноид, допированный щелочноземельным металлом A', а B и B'- атомы 3d-металла) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве кислородных мембран, электродов средне- и высокотемпературных твердооксидных топливных элементов и т.д. Целью данной работы явились исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и общей проводимости перовскитоподобных материалов $Sm_{2-\varepsilon}Ba_{3+\varepsilon}Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ (ε=0; 0.125; *x*=0; 1) в зависимости от температуры.

Образцы синтезировали по глицерин-нитратному методу, отжиг проводился при температуре 1100ºС на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Кислородную нестехиометрию твердых растворов $Sm_{2-\varepsilon}Ba_{3+\varepsilon}Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа как функцию температуры на воздухе. Абсолютное содержание кислорода в образцах определяли методом йодометрического титрования. Общую электропроводность и коэффициент Зеебека оксидов измеряли 4-х контактным методом в широком диапазоне температур на воздухе.

Кристаллическая структура сложных оксидов $Sm_{1.875}Ba_{3.125}Fe_5O_{15-\delta}$ и $Sm_2Ba_3Fe_4CoO_{15-\delta}$ была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. P*m3m*). По результатам просвечивающей электронной микроскопии, установлено, что структура оксидов является тетрагональной с соответствующим 5-кратным увеличением параметра c ($a_p \times a_p \times 5a_p$), где a_p – параметр элементарной ячейки идеального кубического перовскита, образующейся вследствие последовательного чередования слоев, содержащих только атомы самария или бария и смешанных слоев самария и бария. Значения величины содержания кислорода для $Sm_{1.875}Ba_{3.125}Fe_5O_{15-\delta}$ и $Sm_2Ba_3Fe_4CoO_{15-\delta}$ приведенные к комнатной температуре, рассчитанные из термогравиметрических данных составили 14.25±0.01. и 13.75±0.05, соответственно. Общая электропроводность образов достигает своего максимального значения при температурах 500°C-550°C. Положительное значение коэффициента термо-ЭДС во всем исследованном интервале температур, свидетельствует о преимущественно дырочном типе проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-73-00159.

Влияние содержания цинка на коррозионно-электрохимическое поведение диффузионных цинковых покрытий

Батманова Т.В., Колесников А.В., Бирюков А.И., Захарьевич Д.А.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: Tanya7429618@mail.ru

Диффузионное цинкование является одним из современных методов защиты металлоконструкций от коррозии. Технология нанесения покрытий заключается в нагреве стальных изделий в насыщающих смесях на основе цинка. Получаемые покрытия содержат железоцинковые фазы различного состава согласно диаграмме состояния Fe – Zn. Диффузионные цинковые покрытия имеют ряд преимуществ перед другими покрытиями на основе цинка: высокая адгезия к материалу подложки, высокая микротвердость и другие механические свойства, повышенная коррозионная стойкость в агрессивных средах. Особенностью диффузионных цинковых покрытий является то, что поверхностные слои таких покрытий состоят из δ-фазы и практически не содержат чистого цинка. Последнее обусловлено механизмом образования железоцинковых фаз при нанесении покрытий. Варьирование времени цинкования позволяет получать покрытия с различным содержанием цинка на поверхности.

В данной работе исследовано влияние содержания цинка в δ-фазе на коррозионно-электрохимическое поведение диффузионных цинковых покрытий в хлоридсодержащих средах. Покрытия наносили на образцы углеродистой стали Ст.45 с помощью насыщающих цинковых смесей [1] в статическом режиме при температуре 450°С и различном времени цинкования. Полученные покрытия механически шлифовали на мелкозернистой наждачной бумаге, поверхность промывали и обезжиривали. Рентгенофазовый анализ показывает наличие δ-фазы в поверхностных слоях покрытий. Содержание цинка находится в интервале 88,0 – 93,0 масс. %. Коррозионно-электрохимическое поведение изучали с помощью поляризационных кривых в среде 0,01 М NaCl, оценивая коррозионный ток, также определяли стационарный потенциалы.

Показано, что стационарные потенциалы диффузионных цинковых покрытий, фазовый состав которых представлен δ-фазой, равномерно смещаются в отрицательную область при увеличении содержания цинка. Однако ток коррозии покрытий не линейно зависит от содержания цинка, минимум тока наблюдается у образцов с содержанием цинка 90,0 – 91,0 масс. %.

Список литературы

[1] Галин Р.Г. Модифицированный порошок цинка: пат. 2170643 РФ: МПК B22F1/02, C23C10/28 – №2000125729/02; заявл. 12.10.2000; опубл. 20.07.2001.

Влияние условий проведения реакции Сузуки-Мияура на закономерности трансформации каталитически активной фазы палладия, стабилизированной в сверхсшитом полистироле

Бахвалова Е.С., Немыгина Н.А., Никошвили Л.Ж., Сульман М.Г.
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
E-mail: nlinda@science.tver.ru

Реакцию кросс-сочетания Сузуки-Мияура можно отнести к числу самых известных и эффективных реакций образования углерод-углеродной связи в современной химии [1]. Знание природы механизма реакции может помочь синтезировать активные, селективные и стабильные каталитические системы для ее проведения. Количество работ, определяющих гомогенность-гетерогенность механизма реакции Сузуки-Мияура с помощью кинетических методов, достаточно ограничено ввиду непрерывной трансформации катализаторов в ходе реакции и формирования систем «коктейльного» типа [2].

Данная работа посвящена изучению динамики трансформации каталитически активной фазы в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура между 4-броманизолом (4-БрАн) и фенилбороновой кислотой (ФБК) в присутствии NaOH в качестве основания и Pd-содержащего катализатора, полученного методом импрегнации сверхсшитого полистирола марки MN100 раствором $PdCl_2(CH_3CN)_2$. Катализатор проявил высокую активность, конверсия 4-БрАн за 1 час составила 98.4%. Процесс кросс-сочетания проводили в термостатируемом стеклянном реакторе периодического действия в атмосфере азота. В ходе выполнения варьировали скорость перемешивания, массу катализатора, температуру, концентрацию основания и состав растворителя. В результате были подобраны оптимальные параметры проведения реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура: температура 60°С, скорость перемешивания 800 кач/мин, количество 4-БрАн 1 ммоль, ФБК и NaOH 1.5 ммоль, растворитель – смесь этанол-вода (5:1). Изучение кинетических закономерностей реакции при использовании каталитической системы Pd/MN100 позволило сделать предположение о протекании реакции по гомогенному механизму, что можно подтвердить наличием индукционного периода, который соответствует процессу перехода Pd(0) в Pd(II) в случае восстановленного в токе водорода катализатора. Было выяснено, что лимитирующей стадией каталитического цикла, вероятно, является стадия окислительного присоединения, тогда как стадия трансметаллирования протекает очень быстро, что в ряде случаев приводит к снижению селективности по 4-метоксибифенилу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-08-00429).

Список литературы

[1] Gujral S.S., Khatri S., Riyal P., Gahlot V. // Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences. 2012. Vol. 2. Iss. 4. P. 351–367.
[2] Eremin D.B., Ananikov V.P. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 2–19.

Термодинамика галогенпроизводных фуллерена C_{60}

Безднин А.Е., Маркин А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: andrej-bezdnin@yandex.ru

Фуллерены C_{60} и C_{70} находят широкое применение в самых разнообразных областях науки и техники: материаловедение, механика, машиностроение, строительство, электроника, оптика, медицина, фармакология, а также в продуктовой и косметической промышленностях. На базе молекулярных форм углерода – фуллеренов возможно конструирование новых типов наноструктурных углеродных материалов, обладающих ценными свойствами. Среди большого количества уникальных свойств фуллерена C_{60} выделяют его чрезвычайно высокую устойчивость к механическим и химическим воздействиям. Эти обстоятельства в значительной степени и определяют интерес к получению новых производных фуллеренов и исследованию их свойств.

В данной работе впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкостей и термодинамические характеристики фазовых переходов бромпроизводных фуллерена C_{60} – $C_{60}Br_{24}$ и $C_{60}Br_8$ в области 5 – 500K.

Для низкотемпературной теплоемкости исследуемых соединений была проведена мультифрактальная обработка, определены фрактальные размерности D в функции теплоемкости и установлена цепочечно–плоскостная топология структуры изученных веществ.

В этой работе также были рассчитаны стандартные термодинамические функции $C_p^o(T)$, $H^0(T)-H^0(0)$, $S^0(T)$ и $G^0(T)-H^0(0)$ для различных физических состояний в области от $T \to 0$ до 500 K, а также определены стандартные энтропии образования в кристаллическом состоянии и энтропии бромирования фуллерена C_{60} при T = 298.15 K.

Проведено сопоставление стандартных термодинамических свойств изученных в настоящей работе бромпроизводных C_{60}, изученных ранее хлор- и фторпроизводных C_{60}, а также исходного фуллерита C_{60} и некоторых функциональных металлпроизводных C_{60} и гидридов фуллерена; как следствие, получены практически важные зависимости “термодинамическое свойство – состав”.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-01090).

Гидрогенизация нитро- и азобензолов, их смеси и замещенного нитроазобензола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола

Белова А.В., Хоанг Ань, Лефедова О.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: physchem.606@yandex.ru

Продукты гидрогенизации замещенных бензолов могут иметь как целевое значение, так и быть использованы при синтезе широкого спектра полупродуктов и красителей. Несмотря на то, что стадийность превращений монозамещенных нитро- и азобензолов достаточно хорошо изучена [1], неоправданно мало внимания уделяется изучению кинетики гидрогенизации соединений, имеющих в своем составе две группы, способные активно взаимодействовать с водородом в условиях гидрогенизации.

Цель работы – сопоставление скоростей превращения в условиях гидрогенизации на скелетном никеле нитро- и азогрупп в индивидуальных соединениях и смеси нитро- и азобензолов, со скоростями превращения данных групп в нитроазобензоле. В качестве исходных соединений использовали 4-нитроанилин, 4-аминоазобензол, их смесь и 4-нитро-2’-гидрокси-5’-метилазобензол. Гидрогенизацию проводили в водных растворах 2-пропанола различного состава при соотношении «*катализатор: гидрируемое соединение*», обеспечивающем пропорциональную зависимость наблюдаемой скорости реакции от количества катализатора. Экспериментально установлено, что в нейтральном и растворителе с добавкой гидроксида натрия при гидрогенизации 4-нитро-2’-гидрокси-5’-метилазобензола превращение нитрогруппы имеет преимущественное значение, аналогичная картина сохраняется и для гидрогенизации смеси нитро- и азобензола – наблюдается последовательность восстановления сначала 4-нитроанилина, а затем 4-аминоазобензола. В присутствии кислоты скорость воспроизводства водорода на поверхности катализатора существенно возрастает [1], что приводит к росту скорости превращения азогруппы как в индивидуальном соединении, так и в случае 4-нитро-2’-гидрокси-5’-метилазобензола. При гидрогенизации 4-нитро-2’-гидрокси-5’-метилазобензола выход 4-нитроанилина в присутствии кислоты составляет 35 %, в нейтральном растворителе он значительно ниже – 15 %. При гидрогенизации смеси 4-нитроанилина и 4-аминоазобензола в присутствии кислоты начальные скорости гидрогенизации выше, чем скорости восстановления 4-нитроанилина, хотя они быстро снижаются до значений, отвечающих скоростям превращения нитрогруппы. Это может быть связано с вытеснительным характером адсорбции, так как адсорбционные коэффициенты для нитро- и азосоединений отличаются на порядок [1].

Список литературы

[1] Койфман О.И. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. 2016. 528 с.

Исследование влияния температуры и pH на пассивацию свинцовистой латуни в водных средах

Быкова Н.А., Рылкина М.В.
Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия
E-mail: natalya_bikova_96@mail.ru

Исследовано влияние pH и температуры на пассивацию латуни ЛС59-1 потенциодинамическим методом в естественно аэрируемых боратных буферных растворах (ББР) при pH 7,01÷9,16 и в интервале температур от 20 до 60°С. Установлена природа лимитирующей стадии электрохимического окисления латуни в буферном растворе при pH=7,39.

Показано, что пассивация латуни ЛС59-1 обусловлена формированием оксидной пленки, состоящей из оксидов и/или гидроксидов цинка, меди (I) и (II), свинца (II), (IV) и (II, IV). С повышением температуры фонового электролита потенциал коррозии ($E_{кор}$) практически остается постоянным, тогда как потенциал ($E_п$) и плотность тока ($i_п$) пассивации незначительно увеличиваются. Анодное растворение латуни ЛС59-1 ускоряется по мере повышения температуры, но на анодных поляризационных кривых не возможно четко зафиксировать потенциал и плотность тока полной пассивации ($E_{пп}$ и $i_п$) из-за нестационарного роста пассивной оксидной пленки (ОП). Следовательно, при повышенных температурах способность свинцовистой латуни к пассивации в ББР снижается. Формирующиеся в ББР пассивные ОП на латуни ЛС59-1 обладают слабыми защитными свойствами, поскольку при циклической вольтамперометрии с понижением поляризации ток долго остается анодным.

Показано, что с увеличением pH фонового электролита $E_{кор}$ и $E_п$ незначительно уменьшаются, тогда как $i_п$ возрастает.

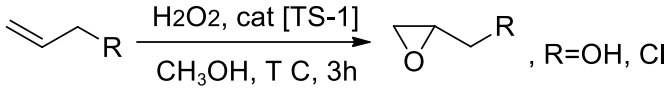
Установлено, что при увеличении температуры и pH фонового электролита наблюдается тенденция к утолщению пассивной ОП на латуни ЛС59-1. Основной вклад в толщину пассивной пленки вносит PbO, тогда как толщина Cu_2O возрастает незначительно, а CuO практически не изменяется. Так, образующаяся на латуни в боратном буфере pH=7,39 ОП утолщается с повышением температуры от 9,2 до 20,2 нм. Общая толщина ОП при 20°С в исследованном интервале pH от 7,01 до 9,16 увеличивается от 3,4 до 6,4 нм.

На основании полученных данных определена величина кажущейся энергии активации ($E_{акт}$) анодных процессов, протекающих на латуни ЛС59-1 при pH=7,39. На графической зависимости lg(i) от 1/T наблюдаются два линейных участка, соответствующие интервалам температур от 20 до 40°С и выше 40°С. Предположено, что в областях активного анодного растворения и активно-пассивного перехода электрохимическое окисление латуни ЛС59-1 контролируется диффузионной стадией: в интервале температур от 20 до 40°С диффузией OH^--ионов к поверхности электрода, а при температурах от 40 до 60°С диффузией катионов свинца (II) в ОП.

Кинетика и механизм эпоксидирования олефинов пероксидом водорода на титансиликалите (TS-1)

Левитин В.В., Вилкова И.С., Сухарева А.А., Пастухова Ж.Ю.,
Брук Л.Г., Флид В.Р.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: ira_vilkova123@mai.ru

В настоящее время наиболее предпочтительным с экологической и технологической точки зрения является способ получения оксидов олефинов эпоксидированием алкенов пероксидом водорода, при использовании в качестве катализатора титансодержащего цеолита марки TS-1, как наиболее эффективного и перспективного катализатора [1].



Несмотря на то, что уже существуют производства на основе эпоксидирования пероксидом водорода, механизм и кинетика данного процесса изучены поверхностно. Целью работы являлось детальное изучение кинетики и механизма процесса на примере эпоксидирования аллилового спирта и аллилхлорида с получением глицидола и эпихлоргидрина соответственно.

Механизм процесса эпоксидирования аллилового спирта изучали при 40°C, аллилхлорида – при 20°C, используя процедуру выдвижения и дискриминации гипотез. Гипотезы формулировали на основании литературных данных и данных предварительного эксперимента. Дискриминацию гипотетических механизмов проводили на основании результатов кинетического эксперимента с изменением концентраций реагентов и основного продукта. Для каждой гипотезы была сформулирована система дифференциальных уравнений и проведена оценка констант скорости.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда РНФ №18-13-00415.

Список литературы

[1] Harvey, L., et al. // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 489. P. 241-246.

Различные виды полиморфизма в ряду *N*-бензил-4-арилсульфанил-3-хлор-5-гидрокси-3-пирролин-2-онов

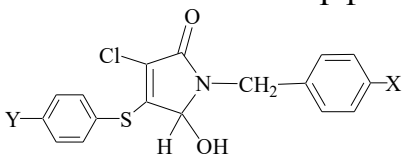
Герасимова Д.П.[1,2], Сайфина А.Ф.[1], Файзуллин Р.Р.[1], Захарычев Д.В.[1], Вандюкова И.И.[1], Курбангалиева А.Р.[2], Лодочникова О.А.[1,2]

[1]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*

[2]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*

E-mail: DPGerasimova@stud.kpfu.ru

Серия *N*-бензил-4-арилсульфанил-3-хлор-5-гидрокси-3-пирролин-2-онов, содержащих ненасыщенный γ-лактамный цикл в качестве фармакофорной группы, протестирована на способность к полиморфизму.



1 X = H, Y = CH_3; **2** X = H, Y = Cl;
3 X = H, Y = Br; **4** X = CH_3, Y = Cl

Кристаллизация ключевых образцов осуществлялась широким набором методов: получением монокристаллов из раствора, суспензионным способом при различных температурах и выращиванием монокристаллов из расплава. Все полученные кристаллические фазы исследованы методами монокристального и порошкового РСА, ДСК, температурно-разрешенной ИК спектроскопии и нагревательной микроскопии. Для соединения **1** найдена единственная кристаллическая форма – гексагональный конгломерат. Обнаружена редкая способность соединения **2** к «двойному спонтанному разделению» энантиомеров. Бромный аналог **3** образует единственную фазу - моноклинный конгломерат. Для соединения **4** обнаружены две кристаллические формы – триклинный рацемат и моноклинный рацемат, представляющие собой пример проявления упаковочного полиморфизма.

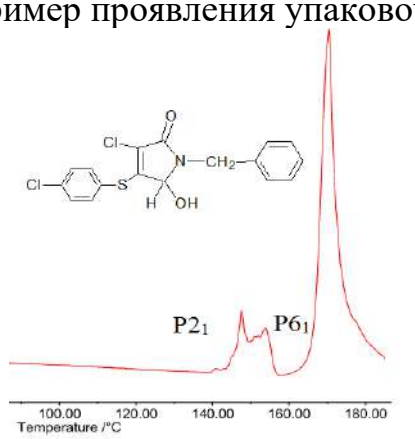


Рис. 1. Фазовый переход моноклинной формы в гексагональную, зарегистрированный методом ДСК.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01209).

ИК-спектральный и рентгенофазный анализ магнийфосфатной связки

Глазков М.А., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: zyanata@mail.ru

Магнийфосфатная связка (МФС) была разработана по аналогии с широко известными алюмофосфатными связующими.

МФС получали растворением оксида магния, или гидроксида магния, или каустического магнезита, или периклаза в 60 %-ной ортофосфорной кислоте при охлаждении. Соотношение между оксидным компонентом и кислотой соответствовало получению продукта состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$.

Полученные связки стабильны длительное время.

Термообработка полученных материалов показала, что в интервале температур 180–700 ^{0}С в связующих сохраняется жидкая фаза. Результаты рентгенофазового анализа МФС, обработанной при 1000 ^{0}С, свидетельствуют о полном переходе связки в аморфное стеклообразное состояние.

Для идентификации аморфной фазы провели ИК-спектральный анализ.

В свежеприготовленной связке наблюдаются валентные колебания свободной воды $\delta(H_2O)$ в области 1600 см$^{-1}$, а также деформационные колебания δ(P-O-H) при 1250 см$^{-1}$. Имеются ярко выраженные полосы, характерные для валентных колебаний $\upsilon_s(PO_2)$ – 1000 см$^{-1}$, $\upsilon_s(PO_2(H_2))$ – 850 см$^{-1}$и γ(P-O-H) при 700 см$^{-1}$.

После обработки при 1000 ^{0}С в ИК-спектре связки в области 3415 см$^{-1}$ присутствует полоса, соответствующая валентным колебаниям групп OH^-, которые скоординированы вокруг атомов магния. В области 1400 – 800 см$^{-1}$ наблюдаются полосы, наиболее характерные для дигидрофосфатов. Было выполнено модифицирование МФС оксидом бора, в присутствии которого устойчивость связующего составила 10 мес. При термообработке модифицированной МФС найдено, что введение B_2O_3 приводит к понижению температуры перехода связующего в стеклообразную фазу. Рентгенофазовый анализ связки, обработанной при 1000^{0}С, показал наличие единственной кристаллической фазы – ортофосфата бора. Обжиг при 1200 ^{0}С дает прозрачное стекло, в котором полностью отсутствует кристаллическая фаза. Процесс модифицирования не внес существенных изменений в характер ИК-полос поглощения изучаемых связок; в них присутствуют гидрофосфаты магния с различным содержанием кристаллохимически связанной воды.

Таким образом, установлено, что введение вещества-модификатора оказывает влияние на устойчивость магнийфосфатного связующего и термические превращения, однако характер образующихся фосфатов магния остается неизменным. Добавление борной кислоты приводит к появлению BPO_4.

Физико-химические свойства глюкокортикостероидных гормонов

Гусарова Е.В., Шипилова А.С., Амосов А.А., Князева С.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: gusarova_ev@bk.ru

Глюкокортикостероидные гормоны - это стероидные гормоны из подкласса кортикостероидов, продуцируемые корой надпочечников. Они оказывают противошоковое, противовоспалительное, противоаллергическое и иммунорегулирующее действие. Изучаемые нами гормоны приобретены в фирме Fluka. Методом порошковой рентгенографии нами установлено, к каким модификациям относятся исследуемые образцы (дифрактометр рентгеновский XRD-6000 фирмы Shimadzu). Для расчета абсолютной энтропии и стандартной молярной энтропии образования $\Delta_f S^o$ метилпреднизолона и метилпреднизолон ацепоната изучена температурная зависимость теплоемкости в интервале температур 6-350 и 7-346 K соответственно методом вакуумной адиабатической калориметрии (БКТ-3.0). Для определения энергий сгорания метилпреднизолона [1], метилпреднизолона ацепоната [2], преднизолона и годрокортезона ацетата [3] использовали калориметр (V-08) со статической калориметрической бомбой и изотермической оболочкой. По полученным величинам рассчитали стандартную молярную энтальпию образования $\Delta_f H°$ исследуемых соединений. Исходя из полученных значений, рассчитали стандартную функцию Гиббса-Гельмгольца образования $\Delta_f G°$. Все рассчитанные стандартные термодинамические функции исследуемых соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические функции образования глюкокортикостероидных гормонов

Соединение	$-\Delta_f H^o(298)$, кДж/моль	$-\Delta_f S^o(298)$, Дж/(моль·K)	$-\Delta_f G^o(298)$, кДж/моль
Метилпреднизолон	1045.8 ± 7.3	2141 ± 11	407 ± 8
Метилпреднизолон ацепонат	1465.3 ± 9.8	2592.9 ± 13.7	692 ± 10
Преднизолон	1020.6 ± 7.6	-	-
Гидрокортизон ацетат	1307.0 ± 11.6	-	-

Список литературы

[1] Knyazev A.V., Emel'yanenko V.N., Smirnova N.N., Zaitsau D.H., Stepanova O.V., Shipilova A.S., Markin A.V., Gusarova E.V., Knyazeva S.S., Verevkin S.P. // Journal of Chemical Thermodynamics. 2017. V. 107. P. 37-41.

[2] Knyazev A.V., Emel'yanenko V.N., Smirnova N.N., Stepanova O.V., Shipilova A.S., Markin A.V., Samosudova Ya.S., Gusarova E.V., Knyazeva S.S., Verevkin S.P. // Journal of Chemical Thermodynamics. 2016. V. 103. P. 244-248.

[3] Knyazev A.V., Smirnova N.N., Shipilova A.S., Larina V.N., Gusarova E.V., Knyazeva S.S. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2016. V. 123. P. 2201–2206.

Исследование влияния кислотности раствора электролита на пассивацию латуни при повышенных температурах

Дерягина Т.В., Рылкина М.В.
Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия
E-mail: derdewa93@mail.ru

В данной работе исследовано влияние pH и температуры электролита на пассивацию латуни Л63 потенциодинамическим методом. Испытания проводили в естественно аэрируемых боратных буферных растворах (ББР) при pH 7,37 ÷ 9,16 и в интервале температур от 20 до 60 °С. Исследуемым электродом служил промышленный образец латуни марки Л63.

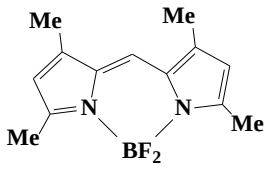
Анодные поляризационные кривые для латуни Л63 имеют форму, характерную для пассивирующихся металлов и сплавов. Во всех исследованных диапазонах потенциалов, pH и температур латунь устойчиво пассивна за счет формирования на ее поверхности пассивной пленки, состоящей из гидратированных оксидных слоев: внутренний слой формируют $ZnO/Zn(OH)_2$ и Cu_2O, а внешний – $CuO/Cu(OH)_2$. С увеличением температуры потенциалы коррозии ($E_{кор}$), пассивации ($E_п$) и полной пассивации ($E_{пп}$) практически не изменяются, тогда как плотности тока пассивации ($i_п$) и полной пассивации ($i_{пп}$) возрастают. Таким образом, повышение температуры приводит к ускорению анодного растворения латуни и замедлению ее перехода в пассивное состояние, а оксидная пленка (ОП) обладает слабыми защитными свойствами. Повышение температуры электролита приводит к дегидратации ОП и ее утолщению в целом. Например, при pH 7,37 толщина пленки при 20°С составляет 4,02 нм, а при 60°С – 7,66 нм. При повышении pH фонового электролита $E_{кор}$ и $E_{пп}$ латуни Л63 изменяются немонотонно, а $E_п$ уменьшаются. В то же время отмечается ускорение анодного процесса в областях активно-пассивного перехода и пассивации. Следовательно, по мере снижения кислотности электролита способность латуни Л63 к пассивации снижается. Показано, что ОП утолщается по мере увеличения pH буфера от 7,37 до 9,16. Так, например, при 60°С толщина ОП в ББР при pH 7,37 составляет 7,66 нм, а по мере снижения кислотности до pH 9,16 достигает 11,68 нм. При pH 6,99 вследствие интенсивного растворения латуни обнаруживаются более толстые пленки, чем при следующем более высоком по значению pH. Эта зависимость особенно ярко выражена в ББР при 60°С, где ОП является максимально толстой (11,94 нм). Из графической зависимости ln i - (1/T) рассчитаны величины кажущейся энергии активации анодного процесса. Установлена природа лимитирующей стадии: процессы, протекающие на электроде при всех исследуемых значениях pH в областях активного анодного растворения, активно-пассивного перехода и пассивации, контролируются диффузионной стадией ($E_{акт}$ < 20 кДж/моль), а при pH 9,16 в области пассивации осуществляется диффузионно-кинетический контроль ($E_{акт}$ = 22 кДж/моль).

Влияние структурной модификации и природы растворителя на физико-химические свойства дипиррометенатов бора(III)

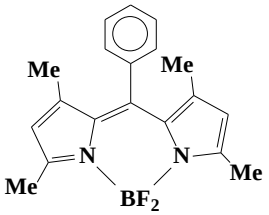
Догадаева С.А.[1], Критская А.Ю.[2], Березин М.Б.[2]
[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
[2]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
E-mail: sonya_dogadaeva@mail.ru

Красители семейства 4,4-дифтор-4-бор-3а,4а-диаза-s-индацен (известных под торговой маркой BODIPY) являются предметом исследований на протяжении последних двадцати лет, однако интерес к ним все больше возрастает. Комплексы BODIPY не только обладают высокой хромофорной активностью, индивидуальными характеристичными спектрами поглощения и испускания в длинноволновой области, но и проявляют интенсивную флуоресценцию ($\varphi_{фл}$ достигает 100%), фото- и термостабильны. В связи с этим BODIPY находят широкое применение в медицине, лазерной технике, спектроскопии, в качестве сенсоров и др. Введение заместителей в α- и β-позиции пиррольных фрагментов, *мезо*-положение молекулы, а также изменение природы растворителя приводит к изменению физико-химических свойств дипиррометенатов бора(III).

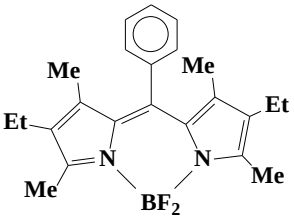
В связи с этим цель настоящей работы заключалась в изучении влияния структурной модификации дипиррометенового остова на спектрально-люминесцентные свойства ряда BODIPY**1**–**3** в органических растворителях различной полярности, электроно- и протонодонорной способности.



1



2



3

Установлено, что интенсивная полоса в электронных спектрах поглощения BODIPY **1**–**3** располагается в диапазоне 499–527 нм (lgε = 4.50–4.97). Спектры флуоресценции BODIPY **1**–**3** (512-541 нм) зеркально отражают ЭСП со стоксовыми сдвигами от 5 до 15 нм. Фенильное замещение в *мезо*-положении молекулы приводит к небольшому (5-8 нм) гипсохромному сдвигу максимума интенсивной полосы поглощения BODIPY **2** по сравнению с BODIPY **1**. Введение дополнительных этильных групп в β-положения пиррольных фрагментов BODIPY **3** вызывает еще большее (до 16-26 нм) батохромное смещение максимумов полос поглощения и испускания по сравнению с тетраметил-замещенным аналогом BODIPY **1**. В докладе также обсуждаются результаты исследования фотостабильности BODIPY **1**–**3** в растворах под действием УФ излучения.

Растворимость и критические явления в системе этанол-муравьиная кислота-этилформиат-вода при температуре 288,15 К

Дранков Д.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ddmitry2606@gmail.com

Важным элементом современных энерго- и ресурсосберегающих технологий химической промышленности является изучение совмещённых реакционно-массообменных процессов, в которых фазовый переход сопровождается химическим взаимодействием. Следует отметить, что несмотря на свою сложность совмещенные реакционно-массообменные процессы на практике легко могут быть организованы как непрерывные, что крайне важно для их внедрения в крупнотоннажные промышленные производства. Данные процессы являются объектом широкого исследования в течение нескольких десятилетий. Несмотря на это, экспериментальные данные об изучаемой нами системе практически отсутствуют. Имеются работы, посвященные изучению растворимости в системах с реакцией синтеза сложных эфиров [1], данная работа является продолжением данных исследований. В нашей работе мы исследовали систему состава муравьиная кислота-этанол-этилформиат-вода, которая является системой с реакцией синтеза этилформиата.

Растворимость исследовали методом изотермического титрования на помутнение при T = 288,15 K. Новые экспериментальные данные о растворимости и критических явлениях были получены для четырехкомпонентной системы и для ее тройных подсистем этанол-этилформиат-вода и муравьиная кислота-этилформиат-вода. Также, для четырехкомпонентной системы были построены кривые и поверхность растворимости. Был проведен сравнительный анализ данных о растворимости в системе с реакцией синтеза этилформиата, рассмотрено расположение поверхности растворимости в пространственной диаграмме растворимости. В результате работы впервые были получены детальные экспериментальные данные об исследуемой системе, которые имеют практическое значение для дизайна процессов промышленного синтеза этилацетата.

Список литературы

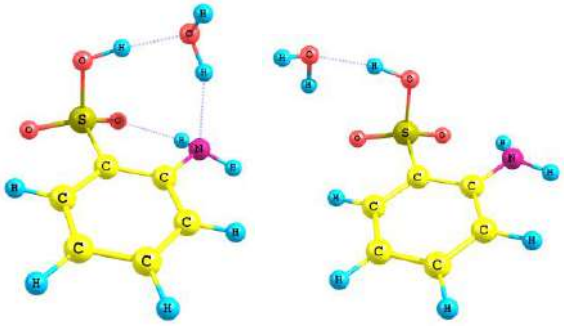
[1] Toikka M., Samarov A., Toikka A. // Fluid phase equilibria. 2014. V. 375. P. 66-72.

Участие молекулы воды в процессе депротонирования 2-аминобензолсульфоновой кислоты: квантово-химическое моделирование

Ершова А.О., Федоров М.С.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: nastia.ershova2014@yandex.ru

Ароматические сульфокислоты благодаря относительно высокой кислотности являются перспективными соединениями для модификации протонообменных мембран топливных элементов химических источников тока. Для модификации протонообменных мембран необходимо понимать закономерности изменения протонопроводящей способности в рядах сульфокислот. Для этого целесообразно использовать теоретические методы и различные модели депротонирования. Так как важную роль в протонообменных процессах играет наличие воды в мембране, модели должны это учитывать.

В данной работе приводятся результаты квантово-химических расчетов уровня DFT/B3LYP/cc-pVTZ, направленных на моделирование процессов депротонирования 2-аминобензолсульфоновой кислоты (2-АБСК). Выполнен расчет термодинамических характеристик процессов газофазного депротонирования. Было определено, что свободная молекула имеет 2 конформера, отличающихся относительным расположением групп –OH и $–NH_2$. Причем разница в электронной энергии и свободной энергии Гиббса между конформерами незначительна и составляет 0.06 и 0.35 ккал/моль соответственно. Результаты расчетов приведены в таблице 1.



Конформер 1 *Конформер 2*

Рис. 1. Комплексы, образованные конформерами 2-АБСК и молекулой воды

Таблица 1. Изменение энергии Гиббса процесса депротонирования конформеров 2-АБСК

	$\Delta_r G^0_{298}$, ккал/моль
Конформер 1	313.2
Конформер 2	312.9
Конформер 1 + H_2O	164.4
Конформер 2 + H_2O	165.6

Также было выполнено моделирование комплексов конформеров 2-АБСК с молекулой воды (рис. 1), для которых рассчитаны изменения энергии Гиббса процесса депротонирования (табл. 1). Из таблицы видно, что как в случае свободной молекулы, так и в случае комплекса с молекулой воды процесс не является самопроизвольным, однако, полученные значения позволяют судить о кислотности соединения. Очевидно, что участие даже одной молекулы воды значительно облегчает процесс депротонирования.

Комплексообразование ионов Co(III), Ni(II) и Cu(II) с гидразонами пиридоксаль-5-фосфата и фуран- и тиофенкарбоновых кислот

Завалишин М.Н., Хохлова А.Ю., Гашникова А.В., Гамов Г.А.
Ивановский государственный университет химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: zavalishin00@gmail.com

Ионы тяжелых металлов относятся к числу наиболее распространенных загрязнителей почвы и вод. Мониторинг содержания ионов тяжелых металлов в окружающей среде является важной практической задачей. Представляет интерес расширение спектра соединений, способных реагировать на появление тяжелых металлов в наблюдаемых системах. Гидразоны, благодаря их хелатирующим свойствам, могут применяться в качестве индикаторов на ионы металлов. Целью настоящей работы являлось исследование устойчивости комплексов ионов Ni^{2+}, Co^{3+}, Cu^{2+} с гидразонами, образованными пиридоксаль-5-фосфатом и 2-фурогидразидом (2FH), тиофен-2-карбогидразидом (T2H) в водном растворе при pH 7,4, температуре 298,2 К и ионной силе 0,25.Условные константы устойчивости и стехиометрия координационных соединений ионов Ni^{2+}, Co^{3+}, Cu^{2+} и оснований Шиффа пиридоксаль-5-фосфата и гидразидов 2-фуранкарбоновой, 2-тиофенкарбоновой кислот при pH 7.4 были определены спектрофотометрическим методом (Таблица 1)

Таблица 1. Константы устойчивости и стехиометрия комплексов оснований Шиффа пиридоксаль-5-фосфата и 2-фурогидразида (2FH), тиофен-2-карбогидразида (T2H) с ионами Ni^{2+}, Co^{3+}, Cu^{2+} при pH 7.4, I = 0,25, T = 298,2 K.

M:L	Стехиометрия M:L	lg β’	Количество опытов
Ni:2FH	1:2	10.45±0.20	4
Ni:T2H	1:2	10.70±0.32	3
Co:2FH	1:2	14.75±0.06	5
Co:T2H	1:2	15.19±0.32	4
Cu:2FH	1:2	10.71±0.23	5
Cu:T2H	1:2	11.01±0.11	4

Спектрофотометрически установлено, что ион кобальта(II) в комплексе относительно быстро окисляется растворенным кислородом, образуя комплекс кобальта(III). Ионы кобальта(III) вследствие гидролиза относительно слабо связываются исследованными гидразонами. Все комплексы имеют стехиометрический состав 1:2. Гидразоны, выступающие в качестве комплексообразователей, являются тридентантными лигандами. В комплексообразовании с ионом металла принимают участие гидроксильная группа в остатке пиридоксал-5-фосфата, атом азота (=N-) и карбонильная группа гидразида.

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60017) и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект № 14.Z56.18.877-МК

Исследование самоорганизующихся структур, образованных бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия, с применением флуоресцентных зондов пирена и лаурдана

Захарова А.О., Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: n.sautina@mail.ru

Исследование молекулярной организации в мицеллах ПАВ, как процесса предшествующего формированию микроэмульсионных и жидкокристаллических лиомезофаз имеет важное значение, поскольку определенные характеристики и геометрические параметры агрегатов будут влиять на надмолекулярную организацию в микроэмульсиях и жидких кристаллах и, таким образом, могут использоваться как критерии контроля и управления процессом самоассоциации. Перспективным методом исследования процесса мицеллообразования дифильных молекул ПАВ является зондовая флуоресцентная спектроскопия. В качестве флуоресцентных зондов применялся пирен $C_{16}H_{10}$ и лаурдан (6-додеканол-2-диметиламинонафтален) $C_{24}H_{35}NO$. Отношение интенсивности флуоресценции пирена I_1/I_3 и обобщенной поляризации лаурдана GP – это безразмерные параметры для определения значений ККМ, а также для исследования микроокружения молекулы ПАВ.

Целью данной работы являлось исследование самоорганизации и фазового равновесия структур, образованных бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия (АОТ) с применением флуоресцентных зондов пирена и лаурдана.

Методом флуоресцентного анализа определены значения ККМ прямых мицелл АОТ в воде. Найдено, что значения ККМ, полученные с использованием различных зондов, совпадают и коррелируют с данными тензиометрии. Получены микроэмульсионные системы вода/АОТ/изопропилмиристат при варьируемом значении степени гидратации (W= [вода]/[АОТ]) от 0 до 50 и постоянном количестве масляной фазы 70%. Путем анализа зависимостей флуоресценции пирена и лаурдана показано, что с увеличением степени гидратации происходит переход от обратных микроэмульсий к прямым, что выражается в появлении скачка интенсивности флуоресценции в случае использования пирена и минимума на графике зависимости интенсивности лаурдана. В случае лаурдана эти изменения наблюдаются значительнее, что связано с его локализацией на границе раздела фаз.

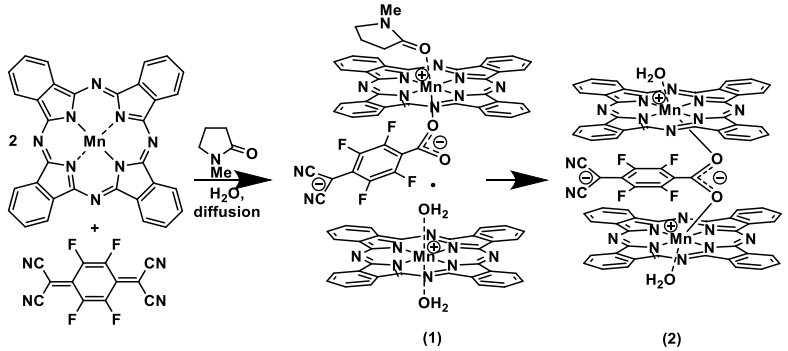
Полученная информация о микроокружении зондов может быть использована при оценке ориентации ПАВ на границе раздела фаз, а также при моделировании процессов самоорганизации и изменении структуры при варьировании состава микроэмульсии.

Структура и свойства новых комплексов с переносом заряда на основе фталоцианина марганца

Ившин К.А.[1], Катаева О.Н.[1], Метлушка К.Е.[1], Альфонсов В.А.[1], Хризанфоров М.Н.[1], Будникова Ю.Г.[1], Синяшин О.Г.[1], Крупская Ю.[2], Катаев В.[2], Бюхнер Б.[2], Кнупфер М.[2]
[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
[2]*Institute for Solid State and Materials Research IFW, Dresden, Germany*
E-mail: kamil.ivshin@yandex.ru

Явление переноса заряда привлекает большой интерес в связи с созданием функциональных материалов для молекулярной электроники, в частности одним из перспективных донорных компонентов для создания молекулярных интерфейсов являются фталоцианины металлов. Было показано[1], что в тонких плёнках, состоящих из фталоцианина марганца (MnPc) и F4-TCNQ происходит перенос одного электрона с окислением иона Mn и восстановлением F4-TCNQ.

Наши исследования взаимодействия MnPc и F4-TCNQ в растворе привели к реакции между компонентами, которая сопровождается химическими превращениями молекулы акцептора с образованием нового дианиона и новых комплексов MnPc.



Комплекс **2** имеет уникальную молекулярную структуру: акцептор соединяет две молекулы фталоцианина Mn(III), причем все три ароматических фрагмента почти параллельны, а расстояние между ароматическими плоскостями равно 3,30Å. Два иона Mn дополнительно координируются молекулами воды в аксиальных положениях.

Образование комплекса **2** проходит через комплекс **1** с монодентатной координацией лиганда, при долгом стоянии или нагреве, кристаллы **1** переходят в кристаллы **2**. Оба типа кристаллов стабилизируются сильными водородными связями между молекулами растворителя и молекулами координационной воды.

Список литературы

[1] Rückerl F., Mahns B., Dodbiba E., Nikolis V., Herzig M., Büchner B., Knupfer M., Hahn T., Kortus J. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 11. 114702-1-114702-7.

Особенности сорбции ароматических гетероциклов на неполярных сорбентах в условиях ОФ ВЭЖХ

Карасева И.Н.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: irkaraseva@inbox.ru

Среди гетероциклических соединений весьма интересными моделями при изучении взаимосвязи «состав – свойство» являются производные 1,2,4-триазинов и 1,2,4-триазолов в связи с разнообразием их физико-химических свойств и возможностью реализации различного рода межмолекулярных взаимодействий при сорбции из водно-органических растворов.

При экспериментальном исследовании сорбции в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) с водноацетонитрильным элюентом нами установлена существенная разница в удерживании этих соединений (рис. 1) неполярными сорбентами различной химической природы (октадецилированный силикагель, микропористый сверхсшитый полистирол, пористый графитированный углерод). Вероятной причиной значительных различий в удерживании является различный вклад специфических взаимодействий между молекулами сорбатов и поверхностью сорбента, обусловленный спецификой химической природы в целом неполярных сорбентов, а также особенностями строения молекул азолов, что приводит к существенным отклонениям от характерной для ОФ ВЭЖХ симбатности в изменении величин фактора удерживания и липофильности, поляризуемости, объема молекул.

.

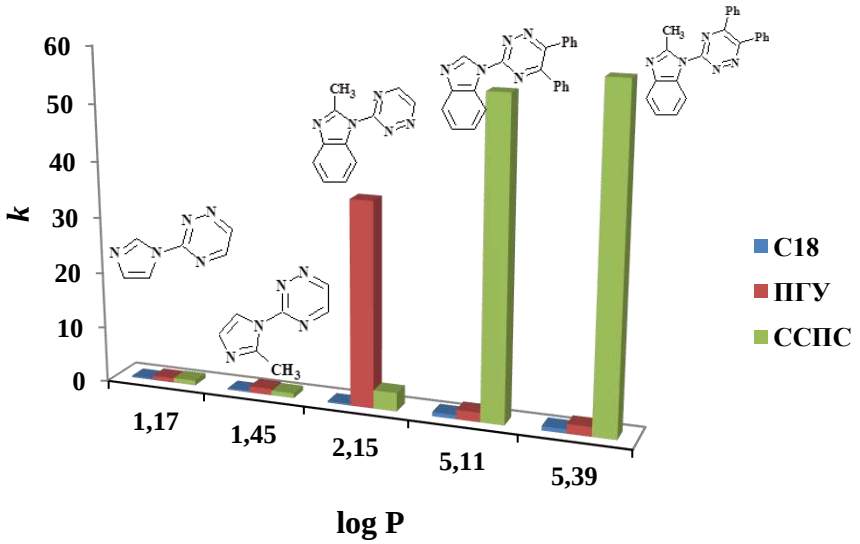


Рис. 1. Изменение фактора удерживания (*k*) от липофильности (log P) производных 1,2,4-триазинов и 1,2,4-триазолов на различных сорбентах (АЦН-вода 4:1)

Исследование кинетики щелочного гидролиза н-пентилацетата.

Кимяшов А.А., Сыромолотов А.В.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: kimyasho@mail.ru

Различные сложные эфиры уксусной кислоты нашли широкое применение в органическом синтезе как растворители, ароматизаторы, отдушки в парфюмерии, косметике, в получении лекарственных препаратов, инсектицидов. Они так же являются наиболее распространенными пластификаторами многих полимерных материалов.

В настоящей работе проводили гидролиз пентилацетата при температурах 30, 40 и 50°С. Кинетику гидролиза изучали методом обратного кислотно-основного титрования. Гидролиз проводили следующим образом: в колбу помещали 200 мл раствора щелочи и термостатировали в течение 25 минут. После этого в колбу приливали эфир колбу закрывали затвором с механической мешалкой. Момент начала смешивания принимали за начало реакции.Через определенные промежутки времени отбирали пробы для определения концентрации эфира.

Константу скорости щелочного гидролиза вычислили по формуле реакций второго порядка:

$$k = \frac{1}{\tau(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}.$$

Здесь k – константа скорости гидролиза, л/(моль·мин); τ – время протекания гидролиза, мин; b – начальная концентрация эфира, моль/л; $(b–x)$ – текущая концентрация эфира, изменяющаяся в процессе гидролиза, моль/л; a – начальная концентрация щелочи, пошедшей на омыление, моль/л; $(a–x)$ – текущая концентрация щелочи, пошедшей на омыление, моль/л; x – концентрация прореагировавшей щелочи, моль/л.

Константа скорости щелочного гидролиза н- пентилацетата при разных температурах представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значение констант скорости гидролиза н-пентилацетата

Температура, °С	Константа скорости, л/моль мин
30	4,4±0,2
40	9,3±0,3
50	17,4±0,3

Термодинамические свойства композитов на основе полифенилхиноксалина и наночастиц оксида железа (III) и оксида цинка

Коткова П.С., Смирнова Н.Н., Самосудова Я.С.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: polly.kotkova@gmail.com

Одним из наиболее перспективных и быстро развивающихся направлений современной химии является исследование композитов. Большой интерес исследователей обусловлен, с одной стороны, огромными возможностями построения композитов самой разнообразной архитектуры, составом армирующего наполнителя и матрицы, а с другой стороны – обоснованными ожиданиями широких перспектив их практического использования, например, в машиностроении, медицине, авиации и космонавтики и других областях. Благодаря своей структуре композиты могут быть использованы в качестве катализаторов ряда реакций в широкой области температур.

В данной работе впервые было проведено комплексное исследование стандартных термодинамических свойств композитов на основе полифенилхиноксалина и наночастиц оксида железа (III) и оксида цинка. Методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные зависимости теплоемкостей C_p^0 композитов в интервале 6-520 К. В изученной области температур было изучено, в каких состояниях находятся данные образцы и какие превращения они претерпевают.

Для низкотемпературной теплоемкости исследуемых композитов проведена мультифрактальная обработка, определены фрактальные размерности D и установлены пространственные топологии структур.

В этой работе также были рассчитаны значения стандартных термодинамических функций композитов: теплоемкости, энтальпии, энтропии и функции Гиббса нагревания в интервале от $T \rightarrow 0$ до 480 К и сопоставлены стандартные термодинамические функции композитов с аддитивными смесями, состоящими из полифенилхиноксалина и наночастиц оксида железа и оксида цинка, и установлено, что рассчитанные значения отличаются между собой и что композиты не является механическими смесями.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Государственного задания в сфере научной деятельности Министерства образования и науки РФ («Ведущие исследователи», 4.6138.2017/6.7).

Адсорбция сульфонола на бентонитах Крымского месторождения

Крымова В.В., Филипповский С.С., Нетреба Е.Е.
Таврическая академия Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия
E-mail: 777milena@mail.ru

Анионогенные синтетические поверхностно-активные вещества (АПАВ), накапливаясь в сточных водах, оказывают неблагоприятные воздействия на флору и фауну, ухудшают органолептику воды. Одним из распространённых способов очистки сточных вод является сорбционный метод. В работе исследовались адсорбционные свойства бентонита (г. Бахчисарай, РК) по отношению к АПАВ – сульфонолу. Минеральный состав бентонита: монтмориллонит 80-85%, каолинит 10-15% и силикатные примеси 5-10%. Для исследования были приготовлены водные растворы сульфонола с концентрациями от 20 до 200 мг/л. Экспериментально определенное значение ККМ тремя методами (сталагмометрическим, вискозиметрическим, кондуктометрическим) показало, что значение равно 150 мг/л. Адсорбцию сульфонола проводили в статическом режиме при 24°С. Полученные экспериментальные данные по исследованию адсорбции сульфонола на бентоните, позволили определить: время сорбции, сорбционную емкость (СЕ) и степень извлечения (γ), см. табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики процессов адсорбции сульфонола на бентонитах

Концентрация сульфонола, мг/л	Время сорбции, час									
	1 час		2 час		3 час		4 час		20 час	
	СЕ, мг/г	γ, %	СЕ, мг/г	γ, %	СЕ, мг/г	γ, %	СЕ, мг/г	γ, %	СЕ, мг/г	γ, %
20	0,07	13,8	0,14	28,1	0,21	42,0	0,28	56,2	0,43	85,3
60	0,11	7,3	0,26	17,3	0,38	25,2	0,46	30,6	0,58	38,7
100	0,17	6,8	0,39	15,5	0,50	20,0	0,67	27,0	0,67	27,0
140	0,31	8,8	0,59	16,8	0,68	19,4	0,71	20,3	0,74	21,2
150	0,59	15,8	0,81	21,6	0,93	24,8	1,02	27,3	1,12	29,8
160	0,21	5,3	0,42	10,4	0,75	18,7	0,94	23,4	1,00	25,0
180	0,50	11,1	0,61	13,5	0,94	20,9	1,00	22,2	1,25	27,7

С увеличением времени сорбции сорбционная емкость увеличивается, а максимальная степень извлечения сульфонола достигает 40–85% при увеличении времени контакта растворов сульфонола с бентонитом до 20 часов.

Список литературы

[1] Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах, К.: Наукова думка, 1975. 352 с.
[2] Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах, М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.

Окисление урацила и его производных озоном: кинетика и активационные параметры процесса

Максютова А.А., Исмоилова Г.С., Моисеева Е.Д., Зимин Ю.С.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
e-mail: ajm-ajms@mail.ru

Окислительные превращения нуклеиновых кислот – одна из причин возникновения разнообразных генетических заболеваний, а также преждевременного старения организма. Непрерывная атака окислителей на мономерные звенья РНК и ДНК (в том числе пиримидиновые основания) способна приводить к разрушению структур цепей. В этой связи актуальность приобретает изучение окислительных превращений РНК и ДНК на модельных соединениях, к которым относят урацил и его производные (ПУ). Литература располагает данными по окислению ПУ различными окислителями (см., например, [1] и цитируемую там литературу). При этом озонированное окисление производных урацила практически не исследовано.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей реакции окисления урацила (I) и шести его производных [тимина (II), 6-метилурацила (III), 5-бром-6-метилурацила (IV), 5-нитро-6-метилурацила (V), 1,3-диметилтимина (VI) и 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацила (VII)] озоном в водных растворах.

Кинетику реакции изучали спектрофотометрическим методом на приборе UV-2600 фирмы «Shimadzu» при равных концентрациях реагентов: $[ПУ]_0 = [O_3]_0$. Было установлено, что реакция подчиняется кинетическому закону второго порядка (первого – по ПУ и первого – по O_3). Изучение температурной зависимости (285-309 K) констант скоростей позволило определить активационные параметры реакции озона с изученными урацилами:

Урацилы	I	II	III	IV	V	VI	VII
lg A (л/(моль·с))	7.4 ± 0.5	5.1 ± 0.5	9.4 ± 0.5	6.6 ± 0.6	10.2 ± 0.8	9.0 ± 1.1	12.9 ± 1.3
E, кДж/моль	31.4 ± 2.7	23.2 ± 2.8	42.4 ± 2.9	26.3 ± 3.2	47.4 ± 4.4	39.5 ± 3.7	66.4 ± 7.1

Анализ приведенной таблицы свидетельствует о том, что между E и lg A наблюдается корреляционная зависимость (компенсационный эффект), что может свидетельствовать о едином механизме лимитирующей стадии процесса озонированного окисления урацилов.

Список литературы

[1] Зимин Ю.С., Хайруллина Л.Р., Кутлугильдина Г.Г., Мустафин А.Г. // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 12. С. 1864-1866.

Химическое равновесие и равновесие жидкость – пар в системе этанол-уксусная кислота-этилацетат-вода при 60°С

Маргин В.А., Голикова А.Д.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vmargin0211@gmail.com

Данные о химических и фазовых равновесиях в системах с химическими реакциями представляют очевидный интерес для организации технологических процессов с участием реагирующих смесей, в частности, при совмещении процессов синтеза и выделения продуктов реакции. Одним из важнейших видов совмещенных процессов химической технологии является реакционная ректификация [1, 2]. Исследование новых эффективных методов организации подобных реакционно – массообменных процессов требует разработки экспериментальной базы данных. В настоящее время наиболее изученными являются химическое равновесие и равновесие жидкость - пар в системах с синтезом эфиров карбоновых кислот. Тем не менее экспериментальные данные о комбинированных процессах отсутствуют даже для вышеупомянутых систем [3].

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования химического равновесия и расчетные данные о равновесии жидкость – пар в системе с реакцией синтеза этилацетата при 60 °С.

Благодарность: авторы выражают благодарность Ресурсному образовательному центру по направлению Химия СПбГУ. Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента Российской Федерации Голиковой А.Д (СП-2680.2018.1).

Список литературы

[1] Писаренко Ю.А., Кардона К.А., и Серафимов Л.А., Реакционно-ректификационные процессы: достижение в области исследование и практического использования (Реактивная дистилляция: успехи в исследованиях и применении), Москва: Луч, 2001.

[2] Reactive Distillation: Status and Future Directions, Sundmacher, K. and Weinheim, K.A., Eds., Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

[3] Тойкка М.А., Цветов Н.С., Тойкка А.М.., Экспериментальное исследование равновесного равновесия и расчёт равновесия жидкость – пар для химически равновесных состояний в системе н-пропанол-уксусная кислота-н-пропилацетат-вода // Теоретические основы химической инженерии. 2013. Т. 47. №5. С. 554-562.

Каталитическая гомо- и кросс-конденсация пропионового альдегида и метилэтилкетона с последующим гидрированием

Марцинкевич Е.М., Енгалычева М.И., Афаунов А.А., Родионов А.С., Флид В.Р., Брук Л.Г.
МИРЭА − Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Москва, Россия
E-mail: marcinkevich@mitht.ru

Реакции, приводящие к образованию углерод-углеродной связи, представляют большой интерес для получения разнообразных полупродуктов химической и фармацевтической отрасли [1]. Универсальный характер каталитической реакции альдольной конденсации определяет её применение для получения альдегидов и кетонов с более высокой молекулярной массой из простых, легкодоступных гомологов [2]. Альдольно-кротоновая конденсация широко применяется при получении сопряженных альдегидов.

Задача настоящего исследования связана с получением ценных карбонильных соединений из метилэтилкетона и пропионового альдегида, являющихся продуктами гидроформилирования алкенов и образующихся при окислительном крекинге природного газа. Альдольно-кротоновая конденсация с последующим гидрированием метилэтилкетона и пропионового альдегида позволяет получить продукты, способные повысить качество моторного топлива, и ценных полупродуктов для органического синтеза.

Изучены процессы каталитической гомоконденсации пропаналя и его кросс-конденсации с метилэтилкетоном. Установлена зависимость конверсии реагентов и селективности процесса гомо/гетеро-конденсациии от природы катализатора и температуры. Спектральными методами подробно исследованы пути формирования катализаторов, предложены непротиворечивые механизмы

Изучена возможность применения гетерогенных каталитических систем. При этом значительно снижается суммарный выход продуктов реакции, но увеличивается селективность. Многократное использование каталитической системы позволяет добиться практически полной конверсии реагентов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП МОН (субсидия №14.607.21.0171).

Список литературы

[1] Lidström P., Tierney J., Wathey B., Westman J. Microwave assisted organic synthesis – a review // Tetrahedron Lett. 2001. Vol. 57. P. 9225-9283.
[2] Дашко Л.В., Дмитриев Д.В., Флид В.Р. Кросс-альдольная конденсация ацетальдегида и формальдегида в присутствии бифункциональных систем // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 4. С. 49.

Термодинамические свойства полиоксимов

Морозов А.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sergm0609@mail.ru

Полиоксимы являются одним из классов полимерных материалов, имеющих в своём составе оксимную группу (=N-OH), обладающую высокой реакционной способностью, что позволяет получать из полиоксимов полиамины, полиамиды, хелатирующие агенты и другие химические продукты. Полиоксимы имеют довольно широкую область применения: так, в медицине эти полимеры используют в качестве основы при приготовлении лекарственных средств и как антибактериальных агентов, полиоксимы также являются одним из компонентов при приготовлении иммуногенных вакцин и составной частью стабильных комплексов радиоиммунной диагностики и генной терапии; в промышленности их используют как сорбент для очистки сточных вод от тяжёлых металлов, а также при приготовлении антиоксидантов, пигментов, герметиков и катализаторов.

В данной работе впервые было проведено комплексное исследование стандартных термодинамических свойств полиоксимов. Методом адиабатической вакуумной калориметрии определена температурная зависимость теплоёмкости $C_p(T)$ в интервале 6 – 350 К. Температурная зависимость теплоёмкости в области 350 – 500 К изучена при помощи дифференциального сканирующего калориметра. В интервале от 329 до 373 К было обнаружено аномальное изменение теплоёмкости, связанное с переходом аморфной части из стеклообразного состояния в высокоэластическое. В интервале от 410 и выше наблюдалось плавление кристаллической части полиоксима, переходящее в термическую деструкцию при 435 К.

В этой работе также были рассчитаны стандартные термодинамические функции $C_p^o(T)$, $H^0(T)-H^0(0)$, $S^0(T)$ и $G^0(T)-H^0(0)$ для различных физических состояний в области от $T \to 0$ до 400 К, а также его стандартная энтропия образования в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К. Полученные значения были сопоставлены с полученными ранее данными для сополимера CO с этиленом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания в сфере научной деятельности Министерства образования и науки РФ (“Ведущие научные исследователи”, 4.6138.2017/6.7).

Влияние теплопроводности каталитических систем на производительность активного компонента

Никишин Д.В. [1], Антонюк С.Н. [1], Арутюнов Б.А. [1], Боевская Е.А. [2], Голосман Е.А. [2]
[1]*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*ООО "НИАП-Катализатор", Новомосковск, Россия*
E-mail: nikischin.denis.2010@yandex.ru

Разработка и исследование каталитических систем с высокой теплопроводностью является актуальной задачей современной химической промышленности, так как большинство процессов сопровождается тепловым эффектом, приводящим к появлению градиента температуры в слое, что негативно сказывается на эффективности работы катализатора.

Реакция дегидрирования метанола с целью получения метилформиата, важного промежуточного продукта органического синтеза, сопровождается значительным эндотермическим эффектом (– 50,1 кДж/моль). Известно [1], что данная реакция протекает на медьсодержащих системах. В работе исследовали образец промышленного медьсодержащего катализатора К-СО, проявляющего каталитическую активность в данном процессе. Для увеличения теплопроводности системы были использованы высокодисперсные порошки меди и цинка. Эксперименты по синтезу метилформиата проводили в диапазоне температур 150-250˚С при объемной скорости подачи сырья 3 $ч^{-1}$ в присутствии синтезированных образцов каталитических систем с добавками теплопроводящего компонента, причем часть из них были обработаны в СВЧ-поле. Изучение физико-химических характеристик каталитических систем показало, что обработка образцов СВЧ-излучением приводит к снижению размеров кристаллитов меди активного компонента катализатора с 14 нм до 11 нм, но не влияет на теплопроводность самого катализатора. Замещение половины объема катализатора теплопроводящей добавкой увеличивает теплопроводность с 0,50 Вт/(м·К) до 1,19 Вт/(м·К), а последующая СВЧ-обработка – до 1,26 Вт/(м·К). Производительность по метилформиату активного компонента (в пересчете на медь) катализатора при этом увеличивается с 1,1 $г_{МФ}/(г_{кат.Cu}·ч)$ до 1,4-1,7 $г_{МФ}/(г_{кат.Cu}·ч)$ при температуре 200˚С и объемной скорости подачи сырья 3 $ч^{-1}$.

Список литературы

[1] Антонюк С.Н. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода: дис. … канд. техн. наук. М., 2005. 168 с.
[2] Круглова М.А. и др. // Катализ в промышленности. 2008. № 5. С. 57-63.
[3] Круглова М.А., Ярошенко М.П., Антонюк С.Н. и др. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. №6. С. 22.

Сорбция холестерина композитными поверхностно импринтированными сорбентами

Осипенко А.А.[1], Полякова И.В.[1], Боровикова Л.Н.[1], Писарев О.А.[1,2]
[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: osipeno4kalexa@mail.ru

Эффективное снижение в крови уровня холестерина (ХС) и его эфирных соединений у больных семейной гиперхолестеринемией достигается путем эфферентной терапии, в основе которой лежит селективное связывание и элиминация целевых токсинов из организма. В России наиболее распространен метод ЛПНП-афереза на дорогостоящих иммуноаффинных сорбентах. Альтернативой этим сорбентам могут стать сорбенты, имитирующие природные рецепторы, а именно, молекулярно импринтированные полимеры (МИПы). Для эфферентной терапии семейной гиперхолестеринемии разработан метод синтеза гранульных поверхностно импринтированных молекулами холестерина гибридных органо-неорганических полимеров. Синтез композитных сорбентов был осуществлен путем «прививки» полимерного слоя на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и диметакрилата этиленгликоля на поверхности нанокомплексов красного аморфного селена (Se), стабилизированного поливинилпирролидоном. При введении различных количеств (2, 4 и 6 моль%) темлпата холестерина в поверхностный полимерный слой синтезированы молекулярно импринтированные полимеры МИП-2, МИП-4 и МИП-6, соответственно. При различных температурах проведено сравнительное исследование равновесия сорбции на МИПах и контрольном полимере (КП), синтезированном в аналогичных условиях, но без введения темплата. При 293 К сорбция на КП описывалась изотермой с максимумом, что было обусловлено плохой проницаемостью сорбента по отношению к ассоциатам сорбтива. В отличие от КП, матрицы МИПов были проницаемы для холестерина в широком диапазоне концентраций. С ростом температуры (310 К) проницаемость всех сорбентов улучшалась, и формировались изотермы с насыщением. Этому способствовала высокая набухаемость гибридных матриц. При этом сорбция на МИПах с большей достоверностью описывалась изотермой Ленгмюра, тогда как на КП – изотермой Фрейндлиха. Это свидетельствовало о связывании холестерина преимущественно с энергетически равноценными сорбционными сайтами (импринт-сайтами) в матрицах МИПов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-33-00710 мол_а).

Электрохимическое восстановление ряда модифицированных тиоксантенонов

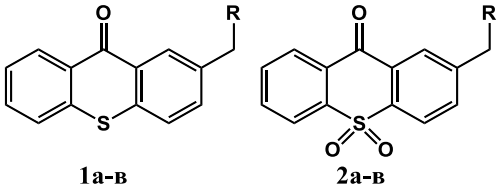
Пастухов В.И.[1,2], Иртегова И.Г.[1], Оськина И.А.[1], Шундрин Л.А.[1]

[1] *Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск, Россия*

[2] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*

E-mail: vitpastuhov@nioch.nsc.ru

Ряд репортерных групп для электрохимического метода детекции гибридизованной ДНК ограничен производными ферроцена и антрахинона, имеющими близкие окислительно-восстановительные потенциалы, что препятствует их одновременному использованию на одной мультиэлектродной платформе. В связи с этим актуальна задача создания новых электрохимических меток с различающимися окислительно - восстановительными потенциалами. Редокс-свойства тиоксантенонов 1а-в и 2а-в с линкерными группами для связи с олигонуклеотидами (Рис. 1) исследованы методом ЦВА на Pt-электроде в ДМФА и ДМФА-H_2O в сочетании с ЭПР-спектроскопией, доказано образование долгоживущих анион-радикалов указанных соединений. Измерены потенциалы электрохимического восстановления (ЭХВ) соединений 1а-в, 2а-в (Таблица 1). Установлено сохранение обратимости ЭХВ в ДМФА-H_2O для **2б** и 2в (Рис. 2).



R = O-C_6H_4-COOMe-p (**1а**, **2а**);
S-C_6H_4-COOH-o (**1б**);
SO_2-C_6H_4-COOH-o (**2б**);
S-C_6H_4-CONHPr-i (**1в**);
SO_2-C_6H_4-CONHPr-i (**2в**)

Рис. 1 Замещенные тиоксантеноны

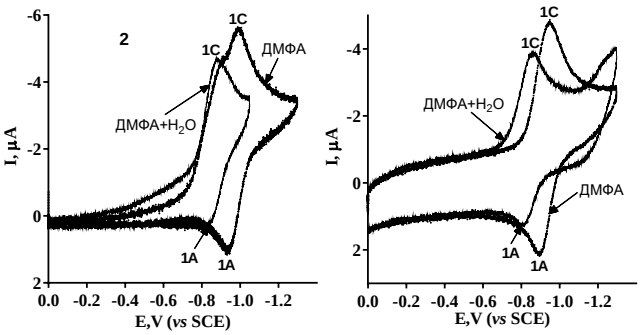


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы соединений 2б,в

Таблица 2. Потенциалы электрохимического восстановления в ДМФА модифицированных тиоксантенонов 1а-в, 2а-в (отн. нас. к. э.)

Соед.	1а	1б	1в	2а	2б	2в
E_p^{1C}, В	–1,56	–1,61	–1,57	–1,11	–0,99	–0,95
E_p^{1A}, В	–1,50	–1,54	–1,60	–0,95	–0,94	–0,91

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку проекта № 17-03-00944.

Стабилизация наночастиц красного аморфного селена поливинилпирролидоном

Плющенко А.В.[1,2], Осипенко А.А.[1], Боровикова Л.Н.[1], Полякова И.В.[1], Писарев О.А.[1,2]

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

[2] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: anutta999@mail.ru

Синтез высокоселективных сорбентов с улучшенными физико-химическими и сорбционными свойствами является востребованным для развития гемосорбционных процессов [1]. В настоящее время широко развивается метод молекулярного импринтинга, позволяющий синтезировать сорбенты со свойствами искусственных рецепторов к широкому диапазону биологически активных веществ (БАВ), в том числе, не имеющих свои природные рецепторы [2].

Структурные и сорбционные характеристики молекулярно импринтированных сорбентов могут быть значительно улучшены при введении в матрицы сорбентов неорганических наночастиц. В этой связи особый интерес представляют наночастицы красного аморфного селена (Se), которые обладают не только уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми и рентгеночувствительными свойствами, но и исключительно широким профилем биологической активности [3].

Предварительным этапом синтеза гибридных МИПов являлось исследование условий стабилизации наночастиц Se поливинилпирролидоном (ПВП) различных молекулярных масс. Стабилизация наночастиц Se осуществлялась при протекании окислительно-восстановительной реакции в водном растворе ПВП [5].

Различие в УФ-спектрах поглощения коллоидных растворов Se и растворов Se-ПВП свидетельствовало о формировании нанокомплексов. При этом константа скорости (k) реакции формирования нанокомплексов практически не менялась с увеличением средневесовых молекулярных масс (M_w) ПВП.

Исследована кинетика формирования комплексов Se-ПВП при различных концентрациях Se в комплексах (0.001, 0.005 и 0.01 мас%). Показано, увеличение концентрации Se приводило к более быстрому комплексообразованию.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-33-00710 мол_а).

Равновесие жидкость-жидкость в системе с участием пропилпропионата при 303.15 К и атмосферном давлении

Подрядова К.А., Тойкка М.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: podryadovaaa@mail.ru

Развитие энерго- и ресурсосберегающих экологически чистых процессов – одна из основных причин детального изучения физико-химических свойств совмещенных процессов в многокомпонентных реакционных системах, а именно – фазовых равновесий. Таким образом, целью исследования является изучение равновесия жидкость-жидкость в системе пропионовая кислота – пропиловый спирт – пропилпропионат – вода при 303.15К и атмосферном давлении. Определение составов компонентов в изучаемой системе проводилось с использованием газовой хроматографии. При исследовании фазового равновесия в выбранной системе были проанализированы две трехкомпонентные (пропилпропионат - пропионовая кислота – вода, пропилпропионат – пропиловый спирт – вода) и пять четырехкомпонентных систем, брутто-составы которых отвечали определенным соотношениям концентраций пропилового спирта и пропилпропионата (5:1, 2:1, 1:1, 2:1, 5:1). На базе полученных результатов была построена бинодальная поверхность 3-х мерном концентрационном пространстве. Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных с литературными [1].

Список литературы

[1] Samarov A., Toikka M., Trofimova M., Toikka A. Liquid-liquid equilibrium for the quaternary system propionic acid - n-propanol - n-propyl propionate - water at 293.15, 313.15 and 333.15 K // Fluid Phase Equilibria. 2016. № 425 P. 183-187.

Взаимодействие аквакобаламина с кислородными производными цистеина

Покровская Е.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: lispokr@yandex.ru

Кобаламины представляют собой комплексы кобальта, играющие важную роль во многих биологических процессах [1]. В настоящее время одной из наиболее изучаемых областей химии кобаламинов является их взаимодействие с тиолами. Так, коб(III)аламин обладает способностью связывать глутатион, а продукт их взаимодействия был обнаружен invivo [2]. Комплексы коб(III)аламина с глутатионом, гомоцистеином, N-ацетилцистеином обладают высокой стабильностью. Однако комплекс с цистеином не стабилен и разлагается на коб(II)аламин и цистин [3]. Комплексы коб(III)аламина с тиолами характеризуются большей антиоксидантной активностью по сравнению с другими формами коб(III)аламина (аква, циано) [4]. Несмотря на важную биологическую роль кислородных производных тиолов (к ним относится, например, таурин), свойства их комплексов с коб(III)аламином не изучались. В работе изучена кинетика и механизм взаимодействия аквакобаламина с кислородными производными цистеина – цистеинсульфиновой, цистеиновой кислотами, гипотаурином и таурином. Установлено, что реакции аквакобаламина с цистеинсульфиновой кислотой и гипотаурином приводят к образованию S-связанных комплексов, тогда как цистеиновая кислота и таурин координируются на коб(III)аламине через аминогруппу. Показано, что реакция аквакобаламина с таурином приводит к образованию более прочного комплекса, чем взаимодействие с цистеиновой кислотой, а сродство цистеинсульфиновой кислоты по отношению к коб(III)аламину незначительно выше, чем гипотаурина. Это может быть связано с сильным влиянием карбоксильной группы на связь Co(III)-NH_2 и ее более слабым взаимодействием со связью Co(III)-S. Доказано, что связывание сульфинатов коб(III)аламином протекает слабее, чем образование Co(III)-комплексов с другими природными серосодержащими лигандами (тиолами, сульфитом, тиосульфатом).

Список литературы

[1] Matthews R.G. // Met. Ions Life Sci. 2009. V. 6. P. 53-114.
[2] Xia L., Cregan A.G., Berben L.A., Brasch N.E. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 6848-6857.
[3] Suto R.K., Brasch N.E., Anderson O.P., Finke R.G. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 2686-2692.
[4] Birch C.S., Brasch N.E., McCaddon A., Williams J.H.H. // Free Radic. Biol. Med. 2009. V. 47. P. 184-188.

Термодинамические функции оксидно-сульфидных расплавов системы Ca, Fe // O, S

Працкова С.Е.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: se_pratskova@mail.ru

Термодинамические свойства расплавов системы Ca, Fe / O, S представляют значительный интерес для металлургии, для изучения процессов удаления вредных примесей - серы, кислорода из жидкого металла. Диаграмма FeO-FeS является основной в пирометаллургии сульфидного сырья.

Термодинамическое моделирование термодинамических функций системы Ca, Fe / O, S проводилось в рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов [1, 2]. Выведены уравнения для расчета активности компонентов исследуемой системы. Энергетические параметры модели рассчитывались с учетом экспериментальных данных и характеристик плавления чистых оксидов и сульфидов для систем CaO - CaS, FeO - FeS, FeS - CaS, FeO - CaO. Для расплавов бинарных систем CaO - CaS, FeO - FeS, FeS - CaS оценивались значения молярных функций смешения и избыточных функций [3].

Расчеты показали, что расплавы системы FeS - CaS неустойчивы при температуре 1773 К и устойчивы при более высокий температурах, испытывают отрицательные отклонения от идеальности (G^E<0) при температурах 1873 – 2073 К, образуются с выделением тепла при температурах 1773 – 1873 К ($H_m{}^M$<0), при 1973 – 2073 К – с поглощением тепла, с упорядочением (S^E<0) при температурах 1773 – 1873 К, с разупорядочением при температурах 1973 – 2073К.

Растворы системы FeO – FeS неустойчивы ($G_m{}^M$>0) при низких температурах, испытывают отрицательные отклонения от идеальности (G^E<0) при температурах сталеварения. Раствор образуется с выделением тепла, с разупорядочением.

Вид полученных зависимостей свидетельствует о том, что система CaO – CaS при 2373 – 2573 К устойчива ($G_m{}^M$<0), испытывает отрицательные отклонения от идеальности (G^E<0). При температурах 2373 – 2473 К раствор образуется с поглощением тепла ($H_m{}^M$>0), разупорядочением (S^E>0), при 2573 К – с выделением тепла ($H_m{}^M$<0) и упорядочением (S^E<0).

Список литературы

[1] Тюрин А.Г. // Металлы. 1993. № 2. С. 48-56.
[2] Тюрин А.Г., Працкова С.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2012. Вып.7. № 1 (260). С. 29-34.
[3] Тюрин А.Г., Працкова С.Е. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2013. Т. 5. – № 1. С. 23-27.

Выбор оптимального термодинамического пакета для расчета бинарной смеси «ацетон-метанол»

Пушнов Б.В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: pushnovboris@gmail.com

В программе UniSim с использованием термодинамических пакетов Пенга-Робинсона, Антуана, UNIQUAC и NRTL была смоделирована бинарная смесь «ацетон-метанол». Для каждого анализируемого термодинамического пакета при различных температурах в UniSim были рассчитаны составы жидкой и паровой фаз. Используя полученные результаты, для компонентов были рассчитаны коэффициенты активности.

Рассчитанные в каждом термодинамическом пакете значения коэффициентов активности ацетона и метанола сравнивались с экспериментальными. В таблице 1 представлены результаты расчета для термодинамического пакета NRTL.

Таблица 1. Результаты расчета коэффициента активности для модуля NRTL.

$T^{кип}$, ^0C	Ацетон				Метанол			
	$\gamma_{эксп}$	$\gamma_{расч}$	$\Delta\gamma$	δ	$\gamma_{эксп}$	$\gamma_{расч}$	$\Delta\gamma$	δ
62,70	1,619	1,770	0,151	8,526	1,042	1,012	0,030	2,920
61,75	1,512	0	1,512	–	1,073	0	1,073	–
58,05	1,368	1,405	0,037	2,627	1,237	1,066	0,171	15,994
55,20	1,210	–	–	–	1,478	–	–	–
54,75	1,149	–	–	–	1,577	–	–	–
54,50	1,119	0	1,119	–	1,688	0	1,688	–
54,60	1,067	0	1,067	–	1,862	0	1,862	–
54,95	1,032	1,005	0,027	2,685	1,916	0	0,179	10,308

Проведенные расчеты показывают, что наименее правдоподобными являются модели Пенга-Робинсона и Антуана. Модель UNIQUAC по качеству описания равновесий жидкость-пар и жидкость-жидкость в среднем соответствует модели NRTL [1]. Однако точности модели UNIQUAC недостаточно для описания адекватного бинарных систем, включающих спирт.

Наиболее адекватной моделью для описания бинарной системы «ацетон – метанол» оказалась модель NRTL, обладающая большой гибкостью и способная описывать различные типы зависимости коэффициентов активности от состава [2].

Список литературы

[1] Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л : Химия, 1989. 344 с.
[2] Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992. 272 с.

Спектрофотометрическое исследование взаимодействия 4- и 5-аминосалициловых кислот с окисленной фракцией поливинилового спирта

Рамазанова З.Ф., Кутлугильдина Г.Г., Зимин Ю.С.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: ramazanova.zalia@yandex.ru

В настоящее время фармацевтическая промышленность выпускает большое количество эффективных лекарственных препаратов, но зачастую многие из них токсичны и обладают целым рядом побочных эффектов. Одним из возможных путей решения данной проблемы является нанесение фармакологически активных веществ на полимерные носители, что позволит обеспечить постепенный выход и длительное поддержание необходимой концентрации действующего вещества в организме или в определенном органе-мишени. Предполагается, что данный подход позволит к тому же снизить токсичность используемых лекарственных средств. В настоящей работе изучено взаимодействие 4- и 5-аминосалициловых кислот (4-АСК и 5-АСК) с окисленной фракцией поливинилового спирта (ОФ ПВС). Известно, что 4-АСК и 5-АСК обладают противотуберкулезным и противовоспалительным (противоязвенным) действиями, соответственно. Однако, как и большинство салицилатов, данные соединения обладают токсичностью и побочными эффектами, что зачастую ограничивает их применение. Окисленную фракцию ПВС получали путем окисления поливинилового спирта пероксидом водорода по методике, описанной в [1]. Взаимодействие 4-АСК и 5-АСК с ОФ ПВС изучали спектрофотометрическим методом в интервале температур 291-316 К. Комплексные соединения получали в равновесных условиях при низких концентрациях исходных реагентов (10^{-4}-10^{-3} моль/л) в водных растворах. С помощью метода молярных отношений было установлено, что состав обоих типов комплексов (4-АСК···ОФ ПВС и 5-АСК···ОФ ПВС) при различных температурах оставался равным 1 : 1, т. е. на одну карбоксильную группу ОФ ПВС приходилась одна молекула АСК. Методом молярных отношений были рассчитаны константы устойчивости (К) образующихся комплексных соединений. Изучение зависимости К = f (T) в интервале температур 291-316 К показало: устойчивость комплексов 4-АСК···ОФ ПВС и 5-АСК···ОФ ПВС с ростом температуры уменьшается. На основании изучения температурной зависимости К были определены термодинамические параметры комплексообразования. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что процесс образования комплексных соединений является самопроизвольным и протекает с выделением тепла.

Список литературы

[1] Зимин Ю.С., Кутлугильдина Г.Г., Мустафин А.Г. Получение окисленных фракций поливинилового спирта заданной молекулярной массы // Журнал физической химии. 2016 Т. 90. № 10. С. 1512-1516.

Кинетические закономерности реакции озона с тетрагидрофуранами

Раянова А.Р., Зимин Ю.С.
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
E-mail: rayanova.alinka@mail.ru

Согласно данным работы [1], реакционная способность β-галоидэфиров в реакциях замещения атомов галогена существенно ниже реакционной способности α- и γ-галоидалкиловых эфиров, а также галоидных алкилов. Дезактивирующее влияние на реакционную способность СН-связей отдельных органических соединений (двухатомных спиртов, 1,4-диоксана) по отношению к озону в водных растворах было также обнаружено [2] при введении одного электроотрицательного атома (кислорода) в β-положение по отношению к другим электроотрицательным атомам. Интересно проверить работу β-эффекта в циклических простых эфирах на примере тетрагидрофурана и 3-окситетрагидрофурана. Заметим, что в молекуле 3-окситеграгидрофурана гидроксильная группа расположена в β-положении по отношению к атому кислорода. Реакционную способность озона по отношению к тетрагидрофурану (S_1) и 3-окситеграгидрофурану (S_2) в водных растворах изучали методом УФ-спектроскопии при следующих начальных условиях: $[S_i]_0 >> [O_3]_0$. Было установлено, что скорости расходования O_3 в реакции с S_1 и S_2 подчиняются кинетическим законам второго порядка:

$$V_1 = k_1[S_1][O_3], \qquad V_2 = k_2[S_2][O_3],$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции O_3 с тетрагидрофураном и 3-окситетрагидрофураном, соответственно. Следует отметить, что первые порядки реакции по озону и субстратам наблюдались для S_1 и S_2 во всем изученном диапазоне условий проведения процесса.

В интервале от 315 до 355 К изучена температурная зависимость констант скоростей второго порядка (k_1, k_2) и определены параметры уравнения Аррениуса. Анализ полученных результатов показал, что введение ОН-группы в β-положение по отношению к атому кислорода в молекуле 3-окситеграгидрофурана приводит к снижению константы скорости реакции в 2.3 раза при 315 К, т. е. β-эффект здесь тоже работает. Обнаружено, что при переходе от тетрагидрофурана к 3-окситеграгидрофурану почти в 3 раза возрастает энергия активации изучаемого процесса.

Список литературы

[1] Поконова Ю.В. Галоидэфиры: способы получения, свойства, применение. Л.: Химия, 1966. 340 с.

[2] Зимин Ю.С. Кинетика и механизм озонированного окисления спиртов, эфиров, кетонов и олефинов в водной среде. Дисс. докт. хим. наук. Уфа. 2006. 302 с.

Никелевые комплексы β-аланина в водно-этанольной среде

Розанов Е.С., Кипятков К.А., Молчанов А.С.
Костромской государственный университет, Кострома, Россия
E-mail: kip-kir@yandex.ru

По химическим свойствам β-аланин представляет собой типичную алифатическую β-аминокислоту. С ионами *d*-металлов аланин образует прочные хелаты, координируясь посредством имеющихся амино- и карбоксильной электронодонорных групп.

На основании литературных данных и собственных расчетов нами были определены две наиболее вероятные, при условиях эксперимента, комплексных частицы стехиометрического состава: $[NiAla]^+$ – монокомплекс с константой устойчивости (lgK_1) и бискомплекс – $[NiAla_2]$ (lgK_2) [1].

Для определения термодинамических характеристик был использован потенциометрический метод титрования со стеклянным электродом.

На основе полученных экспериментальных данных определены значения lgK_1, lgK_2 для водных и водно-этанольных растворов (Таблица 1).

Таблица 1. Значения lgK_1, lgK_2 для водных и водно-этанольных растворов

X_2,мол.доля (EtOH)	**0**	**0,1**	**0,2**	**0,3**	**0,4**
lgK_1	4,25	4,43	4,71	4,98	5,21
lgK_2	2,46	3,14	3,07	3,07	3,42

Устойчивость комплекса $[NiAla]^+$ возрастает с увеличением содержания этанола в смеси. Подобная зависимость наблюдалась нами также при изучении констант устойчивости L-тирозина с ионами никеля (II) и меди (II) [2]. Динамика изменения устойчивости никелевых комплексов аланина в водно-этанольных растворителях рассмотрена с точки зрения сольватационно - термодиномического подхода. Были проанализированы сольватационные вклады всех взаимодействующих частиц. Влияние этанольного растворителя на термодинамические функции комплексообразования зависит от природы координируемых донорных групп [3].

Список литературы

[1] Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1984. 272 с.

[2] Молчанов А.С., Леденков С.Ф. Термодинамика образования комплексов никеля(II) с L-тирозином в водно-этанольных растворителях // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. Вып.12. С. 2227-2230.

[3] Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256с.

Полиморфные превращения в кристаллах фосфорилированных тиосемикарбазидов – нового класса полифункциональных биологически активных соединений

Самигуллина А.И. [1], Крутов И.А. [2], Гаврилова Е.Л. [2], Губайдуллин А.Т. [1]
[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
[2]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
E-mail: a_samigullina@mail.ru

Одним из направлений создания новых полифукциональных биологически активных соединений является модификация уже известных лекарственных препаратов путем введения фармакофорных фрагментов, что может приводить к синергизму их свойств. Установление молекулярного и кристаллического строения таких соединения, изучение фазового поведения является важным как с теоретической, так и с практической точки зрения. Путем модификации гидразида дифенилфосфорилуксусной кислоты (фосеназида) тиосемикарбазидных фрагментом был синтезирован ряд новых фосфорилированных производных тиосемикарбазидов [1-2].

В докладе представлены результаты исследования фазовых превращений в кристаллах полиморфных и превдополиморфных модификаций новых производных тиосемикарбазидов комплексом физических методов. Установлено, что целенаправленное введение заместителя в определенное положение в молекуле позволяет регулировать геометрию молекул в кристаллах и ее способность к образованию кристаллосольватов и полиморфных модификаций. Показано, что мерность полостей и слоевой тип супрамолекулярной организации молекул основного вещества в кристаллах открывает возможность беспрепятственного удаления молекул растворителя из кристалла с сохранением супрамолекулярной структуры. В ряде случаев твердофазные переходы «поликристалл-поликристалл» имеют обратимый характер и могут индуцироваться парами растворителя с образованием соответствующего кристаллосольвата.

Рентгеноструктурные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00228.

Список литературы

[1] Krutov I.A., Gavrilova E.L., Burangulova R.N., Kornilov S.S., Valieva A.A., Samigullina A.I., Plotnikova A.V. // Russian Journal of General Chemistry. 2017. V. 87. P. 2794-2800.

[2] Крутов И.А., Гаврилова Е.Л., Тарасова Р.И., Самигуллина А.И., Губайдуллин А.Т., Бурангулова Р.Н. // Вестник Казанского технологического университета. 2016. №13. С. 28-30.

Изучение фазового равновесия жидкость-жидкость в многокомпонентных расслаивающихся системах при 20 °С

Сенина А.А., Садаева А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: alinasenina77@gmail.com

Изучение фазового равновесия многокомпонентных расслаивающихся систем представляет собой огромный интерес как для развития фундаментальной физической химии, но и для прикладной науки. Данные исследования позволяют модернизировать технологию реакционно-массообменных процессов, например, реакционную этерификацию и экстракцию. Однако, несмотря на очевидную научную и прикладную значимость систем, физико-химические свойства которых могут определяться фазовым равновесием, имеющиеся о них данные достаточно ограничены.

Работа посвящена изучению фазового равновесия жидкость-жидкость в расслаивающихся системах. В данной работе рассматривалась система пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода и её тройные подсистемы. Все исследования проводились при 20°С и атмосферном давлении. Анализ смесей проводился методом газовой хроматографии. В ходе работы были получены экспериментальные данные о равновесии жидкость-жидкость при 20°С в двух трехкомпонентных системах (пропионовая кислота – этилпропионат – вода и этиловый спирт – этилпропионат – вода) (рис. 1) и пяти четырехкомпонентных системах (пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода) с соответствующими соотношениями концентраций пропионовой кислоты и этилового спирта в смеси (1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1). Объединение экспериментальных данных о фазовом равновесии в тройных и четверных системах позволило представить поверхность расслаивания в концентрационном тетраэдре.

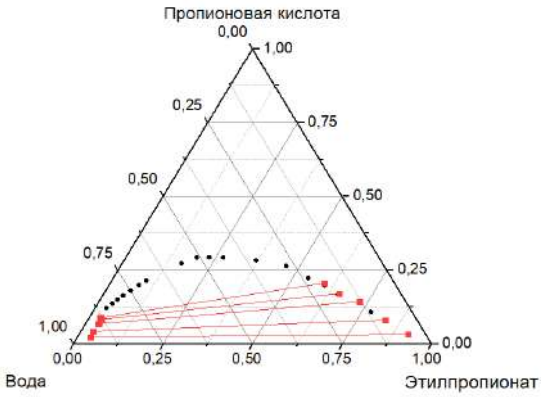


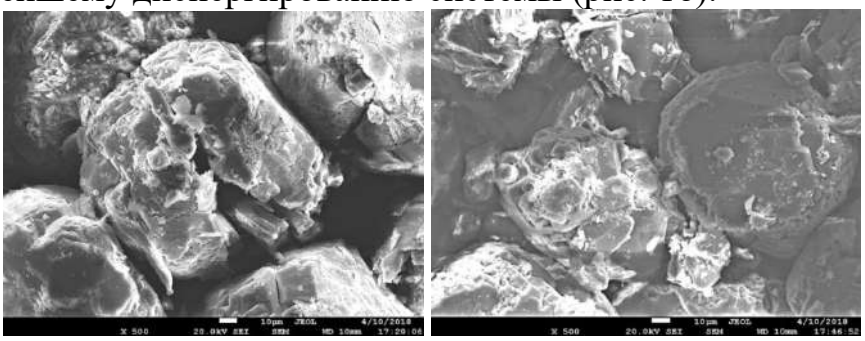
Рис. 1 Составы сосуществующих фаз в системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода при 20°С (■–■ – составы сосуществующих фаз (ноды))

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-73-10290).

Влияние микроволной обработки на состав и структуру γ-$Al(OH)_3$

Тронов А.П., Толчев А.В.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: arteq_tron@mail.ru

В последние годы в научной литературе появилсь публикаци, посвященные микроволновому воздействию на микро- и нанодисперсные системы, в том числе и на гидроксид алюминия γ-модификации (гиббсит) [1, 2]. СВЧ-излучение обеспечивает возможность избирательного нагрева компонентов смеси непосредственно по всему объему, с высоким коэффициентом полезного использования энергии и более низкой температурой окружающей среды. Целью данной работы являлось изучение влияния микроволнового излучения незначительной мощности воздействия на химический состав и кристаллическую структуру гиббсита. Образцы гиббсита подвергали микроволновому воздействию в течение 5, 10, 15 и 20 минут. После обработки образцы исследовали методами рентгенофазового анализа. Анализ рентгенограмм показал, что обработка в течение 5 минут не приводит к заметным изменениям дифракционной картины. На рентгенограммах образцов, полученных после 10 минут микроволнового воздействия обнаруживается дополнительный набор дифракционных максимумов, удовлетворительно идентифицируемый как оксигидроксид алюминия γ-модификации (γ-AlOOH).
Согласно данным электронной микроскопии, у подвергнутого СВЧ-излучению образца гиббсита при времени воздействия более 5 минут наблюдается растрескивание первичных частиц, на их поверхности наблюдаются более мелкие частицы (рис. 1 а). Увеличение времени СВЧ обработки до 20 минут ведет к дальнейшему диспергированию системы (рис. 1б).



а) б)

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение гиббсита после активации микроволновым излучением в течение а)15 мин., б) 20 мин.

Список литературы

[1] Криворучко О.П., Жужгов А.В., Болотов В.А., Танашев Ю.Ю., Молина И.Ю., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2014. № 2. С. 7-16.
[2] Жужгов А.В. , Паукштис Е.А. , Криворучко О.П. , Молина И.Ю., Пармон В.Н. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1496-1506.

Влияние состава термочувствительных статистических сополимеров на основе 2-N-(диметиламино)этилметакрилата, концентрации и pH на характеристики их буферных растворов

Тюрина В.О.[1], Симонова М.А.[2], Хайруллин А.Р.[2], Филиппов А.П.[2]
[1]*Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: Valeriya01996@mail.ru

Методами светорассеяния и турбидиметрии исследовано влияние состава линейных статистических сополимеров на основе 2-(диметиламино)этилметакрилата (ПДМАЭМА) на характеристики их водных растворов, а также для сравнения проведены исследования гомополимера (ПДМАЭМА). Ранее установлено, что с повышением температуры в растворах гомополимера наблюдается структурно-фазовый переход. Температуры начала T_1 и окончания фазового расслоения T_2, как и ширина этого интервала, увеличиваются с уменьшением концентрации и pH растворов.

Цель настоящей работы установление влияния состава сополимера концентрации и pH на характеристики растворов статистических сополимеров ПДМАЭМА с гидрофобным лаурилметакрилатом (ЛМА) (Рисунок 1). Содержание ЛМА варировалось в сополимере от 3-6%.

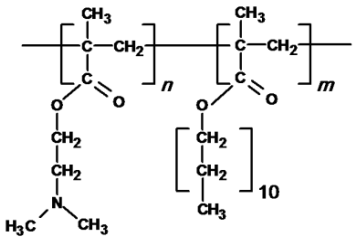


Рис. 1. Структура сополимеров ПДМАЭМА с ЛМА

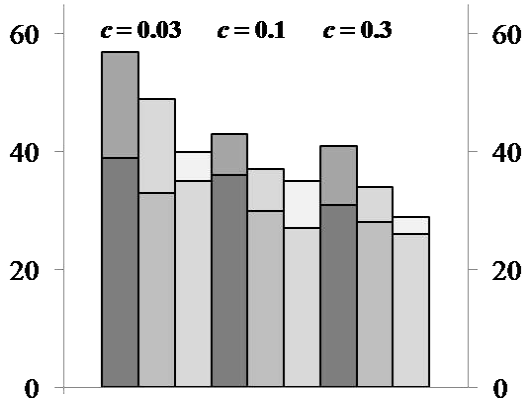


Рис. 2. Диаграмма T_1 и T_2 для гомополимера и сополимеров ПДМАЭМА с ЛМА.

Анализ полученных результатов (Рисунок 2) позволяет заключить, что в щелочных средах исследованные статистические сополимеры со-(ДМАЭМ$_n$-ЛМА$_m$) с различным содержанием гидрофобных сомономеров ЛМА и линейный ПДМАЭМА проявляют термочувствительность.

Показано, что с уменьшением концентрации и pH раствора температуры фазового расслоения увеличиваются, что обусловлено изменением средней степени протонизации аминных групп, содержащихся в цепях сополимеров.

Установлено, что с увеличением доли гидрофобного мономера ЛМА в составе сополимера температуры фазового расслоения уменьшаются.

Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики термочувствительных гомополимеров на основе N-[3-(диалкиламино)алкил)(мет)акриламидов

Тюрина В.О.[1], Симонова М.А.[2], Хайруллин А.Р.[2], Каморин Д.М.[3,4], Каморина С.И.[3], СадиковА.Ю.[3,4], Филиппов А.П.[2]
[1]*Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Нижегородский государственный технический университета им. Р. Е. Алексеева, Дзержинск, Россия*
[4] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: Valeriya01996@mail.ru

Умные» водорастворимые амфифильные полимеры исследуются в связи с хорошими перспективами их практического применения. Поиск путей создания термо- и pH- чувствительных материалов на основе диалкиламиноалкил(мет)акриламидов и комплексное исследование влияния характеристик полимеров на характеристики их водных растворов является фундаментальной основой для прикладного освоения стимулчувствительных полимеров на основе диалкиламиноалкил(мет)акриламидов. В связи с этим целью работы является разработка методов синтеза и исследование свойств новых полимеров получаемых на основе амфифильных мономеров - N-диалкиламиноалкил(мет)акриламидов с различными алкильными группами. Синтез гомополимеров был проведен методом радикальной полимеризации при 70 °С в среде толуола. Концентрация инициатора (азобисизобутиронитрил) составляла 1.0 % мол. от концентрации мономеров, чье начальное содержание в растворе составляло 20 % масс. Перед полимеризацией смесь продували азотом. Полимеры выделялись из реакционной смеси высаждением в холодный гексан.

В качестве методов исследования были использованы методы молекулярной гидродинамики и оптики (статическое, динамическое рассеяние света и вискозиметрия). В качестве растворителей - хлороформ и вода. Было показано, что для всех гомополимеров хлороформ является хорошим по термодинамическому качеству растворителем. В этом растворителе образовывалась молекулярно-дисперсные растворы. Размеры изолированных макромолекул $R_{h\text{-}f}$ находились в диапазоне от 3 до 4 нм и не зависели от концентрации. Установлено влияние природы мономеров на молекулярные массы полученных гомополимеров. Было показано, что для замещенных метакриламидов получены гомополимеры с меньшими значениями молекулярных масс, чем для их акриловых аналогов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00576 мол_а.

Процессы самосборки и мезоморфные свойства комплексов на основе 4-*н*-алкилоксикоричных кислот и производных пиридина

Филиппов И.А., Федоров М.С., Сырбу С.А.
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: FilippovIvanIM@yandex.ru

В данной работе исследованы мезоморфные свойства систем, состоящих из 4-*н*-алкилоксикоричных кислот (n-АОКК) с короткими углеводородными фрагментами (n = 2, 3) и немезогенов 4,4'-бипиридила (БП) и 1,2-*бис*(4-пиридил)этана (БПЭ). Индивидуальные соединения смешивались в молярном соотношении «кислота – производное пиридина» 2:1 соответственно. Полученная смесь нагревалась при перемешивании до состояния изотропной жидкости, гомогенизировалась в течение 15-20 минут, и затем охлаждалась до полной кристаллизации. Для всех индивидуальных соединений и приготовленных систем были получены ИК спектры (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700, комнатная температура), температуры фазовых переходов определялись методом ДСК (Q100), идентификацию мезофаз проводили с помощью поляризационного микроскопа «Полам Р-211» с фотокамерой и термостоликом. Характер ИК спектров и наличие характеристических полос позволило сделать выводы о том, что индивидуальные n-АОКК при условиях эксперимента существуют в виде циклических димеров, а при смешивании с БП и БПЭ образуют Н-комплексы n-АОКК···БП(БПЭ)···n-АОКК. Впервые были зарегистрированы ДСК кривые для четырех Н-комплексов 2 (n-АОКК) : 1 (БП/БПЭ), где n = 2,3. Вид ДСК кривых, число и характер пиков позволяют предположить наличие у Н-комплексов мезофазы. Методом поляризационной термомикроскопии (ПТМ) выполнена оценка наличия и типа мезофаз.

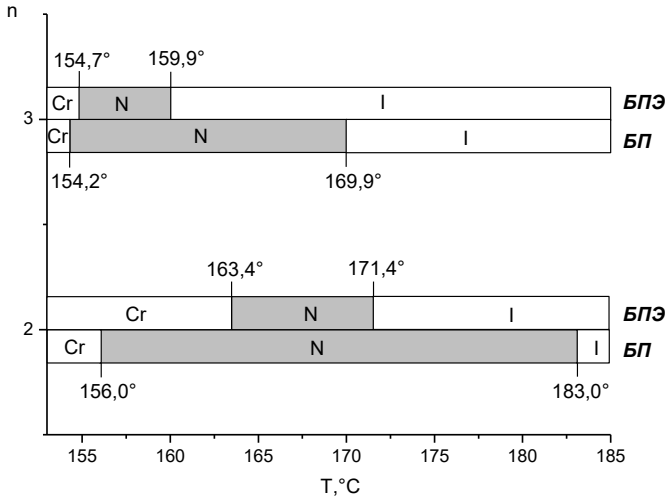


Рис. 1. Температурные интервалы существования нематика для комплексов n-АОКК с БП и БПЭ (n = 2, 3), где Cr – твердый кристалл, N – нематик, I – изотропная жидкость

Нематическая мезофаза Н-комплексов образуется при более низких температурах, чем у индивидуальных n-АОКК, и имеет более широкий температурный интервал существования. Мезоморфные свойства изменяются в большей степени при введении БП.

Приготовление и исследование свойств платина-никелевого катализатора на блочном носителе из нихрома

Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н.
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
E-mail: daria.s.khabarova@gmail.com

Известно, что катализаторы, содержащие благородные металлы, благодаря высокой каталитической активности широко применяются в нефтеперерабатывающей и химической промышленности, а также для решения задач защиты окружающей среды. С целью экономии дорогостоящих металлов и повышения эффективности их использования каталитически активные фазы наносят на различные подложки. В настоящее время множество работ направлено на получение и исследование многокомпонентных каталитических систем, включающих благородный и цветной металл. Поиск соединений-предшественников, из которых возможно получение многокомпонентных фаз является актуальной задачей.

Целью данной работы было получить платина-никелевый катализатор путем гидротермального разложения комплекса тетрахлороплатинат (II) гексаамминникеля (II) $[Ni(NH_3)_6][PtCl_4]$ и исследовать его каталитические свойства в реакции полного окисления углеводородов. Соединение-предшественник $[Ni(NH_3)_6][PtCl_4]$ синтезировали реакцией ионного обмена из растворов соответствующих простых комплексов. Состав комплекса подтверждает ИК-спектр, полученный на ИК-Фурье спектрометре NICOLET iS50: 3339, 3259 (ν (NH_3)); 1605 (δ_a(NH_3)); 1192 (δ_s(NH_3)); 637 (ρ_r(NH_3))

Носитель был изготовлен в форме цилиндрического блока путем холодного прессования специальным образом уложенной проволочной спирали из сплава Х20Н80. Поверхность металлического носителя предварительно оксидировали высокотемпературным окислением кислородом воздуха. Осаждение каталитических фаз на металлический носитель осуществляли в автоклаве из водного раствора комплекса с pH 8-10 при 190°С и постоянном перемешивании.

Каталитические свойства полученного катализатора исследовали на проточной установке с анализом реакционной смеси газохроматографическим методом в реакции полного окисления н-гексана и пропана. По результатам каталитических испытаний было установлено, что степень превращения как н-гексана, так и пропана, наблюдаемая на исследуемом катализаторе, сопоставима с таковой на аналогичном монометаллическом с большим содержанием платины катализаторе. С целью выявления механизма промотирующего действия никеля была изучена кинетика модельной реакции полного окисления н-гексана и рассчитаны основные кинетические параметры.

Взаимосвязь молекулярной структуры и электрохимического поведения гетероциклических азотсодержащих биологически активных соединений

Царева А.Д.[1], Решетников С.М.[1], Максимова М.А.[1], Канунникова О.М.[2], Аксенова В.В.[2], Чучкова Н.Н.[3] , Тукмачева К.А.[3]
[1]*Удмуртский Государственный Университет, Ижевск, Россия*
[2]*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия*
[3]*Ижевская государственная медицинская академия, Ижевск, Россия*
E-mail: lana.tsareva.1972@mail.ru

Изучение электрохимической реакционной способности азотсодержащих гетероциклических соединений, относится к числу актуальных задач физической органической химии, поскольку эти соединения составляют основную часть ингибиторов коррозии металлов. Эти же соединения относятся к числу биологически активных, являющихся действующими веществами многих лекарственных препаратов, эффективность действия которых определяется кристаллическим и молекулярным строением.

Выяснение закономерностей взаимосвязи реакционной способности таких соединений от их молекулярной структуры является важным направлением физической органической химии. Установление особенностей электрохимической реакционной способности соединений позволит прояснить окислительно-восстановительные механизмы их взаимодействия с более сложными объектами биохимических реакций.

В данной работе исследована зависимость электрохимического поведения креатина, креатинина, пирацетама, оротатов калия и магния от их кристаллической и молекулярной структуры. Для модификации структуры веществ без изменения химического состава использовалась механоактивация в шаровой планетарной мельнице АГО-2 и интенсивная пластическая деформация кручением.

В зависимости от режимов обработки наблюдаются изменения кристаллической структуры соединений и изменение их таутомерной структуры, которые проявляются в рентгеновских дифрактограммах, рентгеновских фотоэлектронных, ИК и УФ спектрах.

Методами ИК и УФ-спектроскопии исследовано структурное состояние растворов углеводородов и водных растворов исходных и механоактивированных образцов. Проанализированы электропроводность и коэффициенты преломления растворов.

Исследованы ингибирующие свойства исходных и механоактивированных образцов в отношении стали Ст20 в боратной и хлоридной средах с pH близким 7.

Обсуждается взаимосвязь структурного состояния исследованных образцов и их электрохимических свойств.

Комплексообразование амида изоникотиновой кислоты с ионами меди (II) в водных растворах этанола

Чеснокова Н.А., Гущина А.С., Куранова Н.Н.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: nadin.chesnokova@gmail.com

Растворитель оказывает значительное влияние на равновесие химической реакции, на ее кинетические и термодинамические параметры, являясь одновременно и средой, и непосредственным участником химического процесса [1]. Установление механизма воздействия растворителя на смещение химического равновесия представляет важнейшую проблему физической химии растворов.

Целью настоящей работы является изучение влияния состава водно-этанольного растворителя на процессы протонирования и комплексообразования изоникотинамида с ионами меди (II).

Изоникотинамид (ИНА, L), являясь структурным изомером никотинамида – витамина PP, проявляет антивитаминные свойства. Используется в синтезе противотивотуберкулёзных препаратов, применяется в косметических целях; проявляет жаропонижающие, фибринолитические, антибактериальные свойства. Комплексы с некоторыми металлами и амид в протонированной форме проявляют антимикобактериальную и противоопухолевую активность. Медь – важный биологически активный микроэлемент. Основная биохимическая функция меди в организме – это участие в ферментативных реакциях в качестве активатора или в составе медьсодержащих ферментов.

В работе потенциометрическим методом получены константы устойчивости комплексов $[CuL]^{2+}$ и константы протонирования ИНА в интервале составов водно-этанольного растворителя 0.0 – 0.5 мольных долей этанола. Обработка экспериментальных данных осуществлялась при помощи программ PHMETR и RRSU.

Анализ полученных данных показал, что константы протонирования ИНА, пиридина и никотинамида изменяются симбатно при добавлении спирта в раствор. Однако изменение состава растворителя оказывает большее влияние на структурный изомер – никотинамид, чем на изоникотинамид.

Устойчивость комплекса меди (II) с изоникотинамидом увеличивается с ростом содержания спирта в растворе. Аналогично изменяется устойчивость комплексов пиридина. Зависимость констант устойчивости никотинамидного и гидрозидного комплексов меди имеет сложный характер.

Список литературы

[1] Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.

Экстракционные свойства глубоких эвтектических растворителей на основе хлорид холина и глутаровой кислоты в системах спирт-эфир уксусной кислоты и спирт-эфир пропионовой кислоты

Шнер Н.С.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: n.kuzmintseva@mail.ru

На сегодняшний день технические отрасли неизбежно сталкиваются с проблемами экологической химии. Все острее встаёт вопрос о необходимости применения химических процессов и реагентов, не загрязняющих окружающую среду, и разработке веществ, удовлетворяющих принципам «зеленой химии». Одной из первых альтернатив, которые смогли заменить классические растворители, стали ионные жидкости (IL). Ионные жидкости относятся к так называемым «зелёным растворителям». Некоторые ионные жидкости, например, 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид, являются относительно эффективными растворителями для целлюлозы. В классических растворителях этот процесс происходит только в очень жёстких условиях. Но прогресс не стоит на месте и теперь предложен новый тип растворителей – глубокие эвтектические растворители (DES). DES являются эвтектической смесью, состоящей из донора водородной связи и акцептора. При смешивании образуется жидкость с гораздо более низкой температурой плавления, чем отдельные компоненты. DES по сравнению со своим предшественником в разы дешевле и их синтез ведётся из биоразлагаемых компонентов, что позволяет утверждать, что DES это не просто улучшенный аналог IL, а новое поколение растворителей.

В представленной работе рассматривается возможность использования DES на основе хлорида холина и глутаровой кислоты для разделения азеотропных смесей образованных спиртами и сложными эфирами. Было исследовано фазовое равновесие жидкость-жидкость для смесей этанол-этилацетат, н-пропанол – н-пропилацетат и н-бутанол – н-бутилацетат, а также этанол-этилпропаноат, н-пропанол – н-пропилпропаноат и н-бутанол – н-бутилпропаноат с глубокими эвтектическими растворителями при температурах 313,15 и 323,15 К. Определены составы сосуществующих органических и DES-фаз. На основе экспериментальных данных о составах сосуществующих фаз были рассчитаны и проанализированы коэффициент распределения спирта и сложного эфира, а также селективность извлечения спирта.

Морфологические характеристики нанокомплексов красного аморфного селена с поливинилпирролидоном

Яковлев И.В.[1], Осипенко А.А.[2], Боровикова Л.Н.[2], Полякова И.В.[2], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: yakovlev.iliya@gmail.com

С целью создания гибридных органо-неорганических гемосорбентов, содержащих наночастицы красного аморфного селена (Se), разработаны методы восстановления Se из селенистой кислоты в среде поливинилпирролидона (ПВП) [1]. Синтез нанокомплексов осуществлялся при постоянном массовом соотношении Se / ПВП, равном 0.01 масс. % / 0.1 масс. %. При восстановлении Se в растворах ПВП различных средневесовых молекулярных масс (M_w) «упаковка» ПВП на поверхности наночастиц Se способствовала формированию нанокомплексов Se-ПВП с различными морфологическими и термодинамическими характеристиками.

Методами упругого (статического) рассеяния света (ССР) были исследованы M_w и среднеквадратичные радиусы инерции (R_g) нанокомплексов. Гидродинамические радиусы (R_h) были исследованы методом квазиупругого динамического светорассеяния (ДСР) [2].

В отсутствие ПВП сформировавшиеся наночастицы Se в первые сутки имели R_h ~ 100 нм, который увеличивался на вторые сутки до ~180 нм. При этом в первые часы наблюдалось узкое унимодальное распределение наночастиц по размерам, а уже ~ через 50 часов распределение по размерам увеличивалось и становилось бимодальным, что приводило к дальнейшей агрегации наночастиц.

В среде ПВП формировались стабильные в течение нескольких месяцев нанокомплексы с R_h <100 нм и с узким унимодальным распределением по размерам. При этом наблюдалось немонотонное увеличение M_w Se-ПВП и изменение R_g и R_h нанокомплексов с увеличением M_w ПВП. Однако, величина ρ, рассчитанная как отношение R_g к R_h, стремящаяся к единице, свидетельствовала о сферической форме синтезированных нанокомплексов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-33-00710 мол_а).

Список литературы

[1] Валуева С.В., Титова А.В., Боровикова Л.Н. // Журн.физ.химии. 2015. Т.89. №9. С. 1420-1425.
[2] Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986. 350 с.

Определение влияния температуры на газотранспортные характеристики мембран, иммобилизованных ионной жидкостью

Янбиков Н.Р., Отвагина К.В., Махонина М.Н., Ткач Н.А., Ахметшина А.Р., Дроздов П.Н., Воротынцев В.М., Воротынцев И.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nailyanbikov@gmail.com

В связи с нарастающими энергетическими и экологическими проблемами, природный газ выступает в качестве чистого альтернативного источника энергии и химического сырья. Однако, существует необходимость очисти природного газа от примеси кислых газов, к которым относятся углекислый газ и сероводород. Наличие этих примесей приводит к коррозии трубопроводов, снижению срока службы оборудования, уменьшению теплотворной способности природного газа. Поэтому исследование новых методов очистки природного газа крайне актуальной задачей.

В последнее время большое внимание уделяется мембранному газоразделению. Относительно новой областью исследований является применение ионной жидкости в качестве растворителя в мембранах с иммобилизованной ионной жидкостью или Supported Ionic Liquid Membranes (SILM). Такие мембраны состоят из двух фаз, поддерживающей пористой мембраны и жидкой фазы растворителя, которая находится в порах. Молекулы газа растворяются в ионной жидкости, диффундируют и десорбируются на противоположной стороне мембраны.

В рамках настоящей работы была разработана установка для экспериментальной оценки проницаемостей газов и, в том числе определение влияния температуры на эффективность разделения. Экспериментально получены газотранспортные характеристики для мембран с иммобилизованной ионной жидкостью, результаты представлены в таблице (табл. 1). Было оценено влияние температуры на эффективность разделения бинарных газовых смесей.

Таблица 1. Значения проницаемости

мембрана MFFK-1 [bmim]Ac			
T, K	Проницаемость CH_4, barrer	Проницаемость CO_2, barrer	Проницаемость H_2S, barrer
303	7	135	407
313	12	147	497
333	25	246	858

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-19-00453.

Модифицированные алюмофосфатные связки

Янина К.Э., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: zyanata@mail.ru

Фосфатные связки – частично нейтрализованные растворы фосфорной кислоты – находят широкое применение в технологии огнеупорных материалов, высокотемпературных покрытий и др. благодаря их хорошим когезионным и адгезионным характеристикам и способности к отверждению разнообразных заполнителей.

Важную группу самотвердеющих фосфатных материалов составляют алюмофосфатные связки (АФС). Их многообразие связано с особенностями химии алюмофосфатов. Так, ортофосфат алюминия является полным кристаллохимическим аналогом кремнезема и может существовать в виде полиморфных модификаций, аналогичных кварцу, тридимиту и кристобалиту.

Однако АФС имеют низкую устойчивость, и их метастабильные растворы сравнительно быстро самопроизвольно отвердевают. В связи с этим, разработаны модифицированные связки, содержащие добавки других оксидных компонентов, в частности магния, хрома, бора и др. Наиболее устойчивыми являются алюмохром- и алюмоборфосфатные связующие (АХФС и АБФС).

Фосфатные связки в ходе термической обработки претерпевают сложные физико-химические превращения. Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазного и термического анализа были установлены процессы, протекающие в растворе АБФС. В интервале 300-600 °С наблюдаются отдельные слабые линии, которые с большой долей приближения можно отнести к ортофосфату алюминия $AlPO_4$, метаборной кислоте HBO_2, борату алюминия Al_3BO_4. При 700-800 °С число рефлексов максимально, особенно в области высоких и средних межплоскостных расстояний. При температуре 700 °С содержатся кислые фосфаты алюминия: $Al(H_2PO_4)_3$, $AlH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, бораты алюминия $AlBO_3$, Al_3BO_4, небольшое количество ортоборной кислоты H_3BO_3 и полученной ее частичной дегидратацией метаборной кислоты HBO_2, возможно $H_4P_2O_7$, HPO_3, значительное количество циклофосфатов $Al(PO_3)_3$ (B), $Al(PO_3)_3$ (A) $[Al_4(P_4O_{12})_3]$, вероятно присутствие низкотемпературных модификаций глинозема: κ-Al_2O_3, θ-Al_2O_3, γ-Al_2O_3. К температуре 800 °С исчезают кислые фосфаты, некоторые бораты алюминия, κ-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3. В интервале 1000-1200 °С линии многочисленны преимущественно при средних и низких значениях d. Практически единственной фазой остается циклотетрафосфат $Al(PO_3)_3$; в небольших количествах начинают появляться ортофосфаты бора и алюминия.

В интервале 1400-1600 °С опять преобладает аморфная фаза; лишь при 1600 °С наблюдается небольшое число слабых линий. Основными фазами являются: $AlPO_4$, BPO_4, α-Al_2O_3 и $Al(PO_3)_3$.

СЕКЦИЯ 6

Прикладные исследования и материалы

Inhibition in steam cracking of synthetic hydrocarbons

Eichman C., Sami L.
Kurita Europe GmbH, Ludwigshafen, Germany
Email: sam.il2017@yandex.ru

One of the main problems of the oil and gas chemical industry in Russia is the shortage of capacities for the production of monomers. That is why the steam cracking process is currently one of the most relevant and dynamically developing processes of oil and gas processing. As a result of increasing the capacity of steam cracking units, the problem of coking in reactor and heat exchange equipment became more acute [1].

The most widely used in the world industry are sulfur-containing organic compounds and inorganic salts. At present, dimethyl disulphide (DMDS) or ditertbtylpolysulfide (TBPS 454) is used to reduce coke formation in coils and prolong the life of the furnace during the steam cracking of gas and liquid raw materials [2]. Previously, compounds of tin, antimony and bismuth were tested which proved to be effective inhibitors of coke formation. In work [3] it is shown that during steam cracking of synthetic gasoline fraction, higher yields of lower olefins are observed, for which the combined inhibitor and its concentration based on sulfur- and tin-containing compounds for pyrolysis of GTL-gas are selected, which significantly reduces the formation of coke on the walls of the reactor.It should be noted that the combination of Fischer-Tropsch technology with the traditional process of steam cracking during the implementation has certain advantages: first, the use of natural gas to produce petrochemical products as an alternative to oil. Secondly, increased yields of lower olefins and a decrease in coke formation during steam cracking of synthetic gasoline fractions re-duce the specific consumption of synthetic naphtha per ton of olefins [4].Thus, in the case of inhibitors, the thermal conductivity of the coils decreases and the operating time of the furnace increases. On the other hand, the process of coke burning proceeds more easily, while the decoking time decreases, as well as the air and steam consumption for regeneration.

References

[1] Karpov A.B., Zhagfarov F.G., Kozlov A.M. // Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices. 2015. № 11. P. 21-25.
[2] Karpov A.B., Zhagfarov F.G., Kozlov A.M. // Neftegaz Territory. 2015. №11. P. 100-104.
[3] Karpov A.B. and etc. // The gas industry. 2016. №2 (734). P. 41-44.
[4] Kondratenko A.D., Karpov A.B., Zhagfarov F.G. In: Current problems of development of the oil and gas complex of Russia. Book of abstracts. 2016. P. 227.

The importance of studying the composition of honey for identifying its authenticity

G'aniev B.Sh., Ashurova Sh.A.
Bukhara State University, Bukhara, Uzbekistan
E-mail: b-ba90@mail.ru

Honey is a natural food, mainly composed of sugars and other constituents such as enzymes, amino acids, organic acids, carotenoids, vitamins, minerals and aromatic substances. The composition, color, aroma and flavor of honey depend mainly on the flowers, geographical regions, climate and honeybee species involved in its production.

Table 1. Chemical composition of honey samples.

Sorts of honey (According to flowers' species)	Glucose	Fructose	F/G ratio	Sucrose	Isomaltose
Cotton	38,97	42,90	1,1	0,668	0,623
Buckwheat	31,10	43,94	1,41	0,032	0,639
Padv(from Mari)	32,12	33,18	1,03	1,82	0,817
Arkhangelsk.	29,49	37,36	1,26	1,71	0,68
Sugar syrup added honey	24,3	29,68	0,99	5,08	9,11

The concentration of fructose and glucose, as well as the ratio between them, are useful indicators for the classification of monofloral honeys. In almost all types of honey, fructose is the carbohydrate in greatest proportion except in some honeys wherein the fraction of glucose may be higher than the fraction of fructose, and consequently these honeys, generally, have a rapid crystallization.

For this study, we gained 4 commercial honey samples (Table 1) and analyzed them using HPAE-PAD. Separation of individual honey sugars was achieved on Dionex™ CarboPac™ PA210-Fast-4μm column. Carbohydrate detection was by pulsed amperometric detection (PAD) with a gold working electrode and, therefore, no sample derivatization was required. This method resolved 15 honey sugars in 45 min. PAD is sensitive thus allowed the determination of low concentration carbohydrates in honey, while at the same time detecting the high concentrations of the major components, glucose and fructose. These properties allowed us to show differences in a collection of honey samples and show that HPAE-PAD profiling could detect 10-20% addition of industrial sugar syrups (adulteration) to honey.

For all 4 investigated honey samples, fructose and glucose were found to be the major constituents. In all types of honey, fructose is the carbohydrate in greatest proportion, and the ratio of fructose and glucose (F/G) is greater than 1. F/G ratio decreased in corn syrup added honey, indicating adulteration. Upon addition of corn syrup the amount of sucrose increased, the amount of fructose and glucose decreased.

The method can authenticate honey and is able to detect adulteration with 10% of commercial sugar syrup.

Organosiloxane adhesive sealants with improved physicomechanical properties

Chigorina T.M., Ikaeva A.T.
North-Ossetian State University by the name of K.L. Khetagurov, Vladikavkaz, Russia
E-mail: tchigorina@mail.ru

The development of contemporary science is impossible without creating polymer materials, which yield high and stable characteristics of goods during exploitation. Polyorganosiloxane compounds with improved physicomechanical properties are presented. The possibility of changing the properties of adhesive sealants by introducing them into the composition of new modifying additions, structureforming additions (QM-resins), curing accelerators, and coupling agents has been shown. The elaborated compounds can be recommended for sealing semiconductor devices and integral schemes.

The following silicon-organic rubbers were selectedas polydimethyloxane rubber SKTN-G. The derivatives of phenyltriorgan (phenyltriethoxy(methoxy)silane $PhSi(OR)_3$) served as sealing agents and served as the vulcanization accelerator. The component ratio of the vulcanized system was 1:1; which yielded a complete reaction process and, result compounds, with a wide spread spatial network. These compounds posses high physicomechanical properties, which was the problem and the aim of the present study.

The sealing agents in the system of silicon_organic compounds not only serve as curing agents, but are also chemical reagents in the structure_forming processes that occur by the polycondensation mechanism. Sample tests on determining the elongation during rupture (ε_r) and the conventional strength during stretching (σ_r) were performed according to the State Standard 270–75.

The values of the vitality and physicomechanical properties of the elaborated compounds based on SKTN-G (SilON) rubber are as follows: the maximal vitality value was 14 h, the conventional strength during rupture was 4.0–4.3 MPa, and the elongation during rupture was 130–140%. It is important to note that at the same time the curing temperature of the sealant compounds decreased to 75°C.

In conclusion, it is necessary to note that the elaborated and researched compounds, which possess a high degree of purity, low internal stresses, and high electrical insulating properties, can be recommended for sealing radio-, electronic, and medical devices.

Polyamide/star-shaped macromolecules hybrid membranes for pervaporation dehydration of n-butanol

Larkina A.A.[1], Tataurov M. V.[1], Polotskaya G.A.[1, 2], Pulyalina A.Yu.[1]
[1]*Saint-Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*
[2]*Institute of macromolecular compounds RAS, Saint Petersburg, Russia*
E-mail: larckina2010@mail.ru

Membrane separation methods have been actively introduced in the industry. They allow minimize energy and resource costs and reduce the negative environmental impact. Pervaporation, or evaporation of liquid through a membrane, enables to separate azeotropic or thermally unstable liquid systems. To improve the efficiency of this method, current researches are conducted the development of novel membrane materials with both high selectivity and productivity.

In the present work, dense membranes based on polyamide poly-m-phenylenisophthalamide (Phenylone) was investigated. The polymer was modified with macromolecular stars (HMS) with the fullerene C_{60} center and 6 polystyrene (PS) arms and 6 poly-*tert*-butyl methacrylate (PTBMA) arms (Fig. 1).

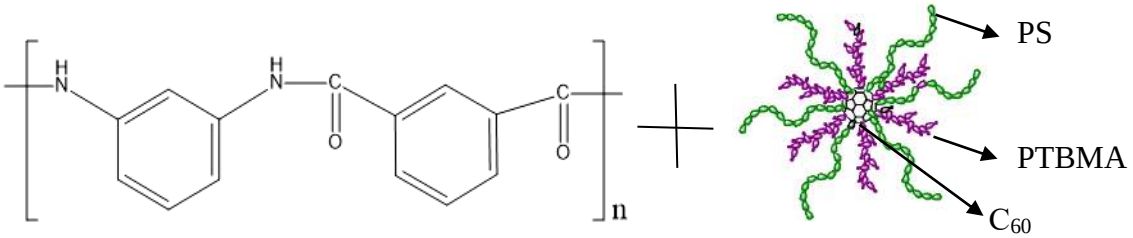


Fig. 1. Chemical structure of Phenylone and hybrid macromolecular star

Phenylone is a commercially available aromatic polyamide. It is actively used as a material for various membrane methods due to its high thermal, chemical resistance and mechanical strength. The phenylone/HMS composites containing 2 and 5 wt% of HMS were prepared by the solution method. The structure of the membranes was examined by scanning electron microscopy (SEM). Thermal characteristics were obtained by thermogravimetric analysis (TGA). The surface analysis of the membranes was performed by contact angles measuring. Pervaporation experiments on the dehydration of n-butanol were carried out to evaluate the mass transfer of the membranes. The introduction of a star modifier increases the efficiency of the separation of the n-butanol-water mixture. The enhanced pervaporation performance is especially attractive for further studies in practical application.

The investigation was carried out by the financial support of Russian Science Foundation (RSF), grant 18-79-10116.

An implicit solvent model for screening and designing ionic liquids for gases separation

Mechergui A.[1], Akhmetshina A.A.[1,2], Vorotyntsev I.A.[1]
[1]*Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod Russia*
[2] *Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*
E-mail: amalfatroucha@gmail.com

Over the last two decades, ionic liquids (ILs) have been demonstrated as a great medium for physical dissolution of different gases. Despite the endless possible cations and anions combinations, only a small fraction of ILs have been synthesized and investigated yet so far. Therefore, to screen the adequate candidates a theoretical approach with quick computation of different gases solubilities and acceptable accuracy is needed.

In the present work, the quantum chemistry-based method COSMO-RS [1] (conductor like screening model for real solvents) was applied to investigate different gases (CO_2, NH_3, H_2S) solubilities within several newly designed ILs (docusate based ILs, methanesulfonate based ILs, acetate-based ILs…) and SLIMs. The predictive capability of the model was evaluated by a comparison with the already established experimental data and an optimization of Henry's law constant of each gas in the considered ILs was developed. Additionally, extra parameters such as free volumes, excess enthalpies, sigma profiles and potentials etc. were calculated for a better understanding of the observed trends of solubility as well the interactions within the ILs and upon mixing them with the gases.

Overall, the predicted results have shown the same gases affinity for almost all the ILs however they were remarkably lower than the experimental; this can be explained by the fact that COSMO-RS is a priori model where only the chemical structures of the different ILs are needed for the calculation of the activity coefficients.

References

[1] Klamt A. COSMO-RS From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design, Elsevier, Amsterdam, 2005.

Production experiments of centrifugal filter in the aspiration system of ventilation emissions of CDSS-4 of coke workshop of JSC "AKHZ"

Plashyhin S.V., Semenyuk N.V.
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kiev, Ukraine
E-mail: plashihin@rambler.ru

Realization of production experiments of work efficiency of centrifugal filter in the aspiration system of ventilation emissions of coke dry slaking section of number 4 (CDSS-4) of coke workshop for justification of the reasonability of the replacement of operative at the this CDSS-4 CN15 cyclones with dust coke collection coefficient lower than 70 % is the purpose of the work.

In the result of realized production experiments was determined the following:

№	Parameter	
1	Gas temperature atthe input in the centrifugal filter, ^{0}C	20
2	Gas temperature at the output in the centrifugal filter, ^{0}C	20
3	Average gas consumption through the centrifugal filter, m^3/h	170
4	Average coke dust concentrationat the input in the centrifugal filter, g/m^3	1,5...4,2
5	Avera gecoke dust concentrationat the output in the centrifugal filter, g/m^3	0,15...0,4
6	Aerodynamic resistance of the centrifugal filter, Pa	1175
7	Collection coefficient in the centrifugal filter, %	90...90,47

Experimental research of the centrifugal filter model is showed that hydraulic resistance of CN-15 cyclone and centrifugal filter is comparable, but the collection efficiency of coke dust (median diameter of dust particles is d_{50} = 35 mkm, σ = 0,5, thickness of dust particles is - 2200 kg/m^3) in centrifugal filter is higher at 20 % in comparison with cyclone CN-15 that operative at the CDSS-4, that which allows to talk about the reasonability of the replacement of cyclones at this enterprise.

References

[1] Kirbaba V.V., Skripchenko N.P., Serebryanskiy D.A., Plashyhin S.V. Cleaning of process gas of coke dry cooling // Journal of Coal Chemistry. 2013. No.5. P. 93-98.

Cold reduction of the titanium surface to increase its corrosion stability in an acid medium

Tkachenko E.I.
Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
E-mail: liza1605.98@gmail.com

Corrosion destruction occurs in chemical industry very often. Even food can create a weak acid solutions, so an uncoated metal will corrode when the contact with the medium happens. A behavior of a metal object depends on its ability to passivate.

Intensive plastic deformation leads to the formation of fine grained nonequilibrium structures, which has a significant impact on deformation behavior and mechanical properties of metals and alloys.

For the experiments were used 50 mm × 50 mm ×10 mm plates made of hot-rolled titanium alloy of ST-A90 grade. Cold reduction was carried out at temperatures below which the hardening rate was bigger than the recrystallization rate. It led to the formation of a distorted α ' structure of titanium and the formation of martensitic structure.

When the deformation starts the material has already activated the process of mechanical twinning, so twins appear in the body of the grains. The increasing of deformation degree twinning is developing in titanium. Potentiometric studies have shown that the corrosion resistance of a material with the largest number of defects is lower [1].

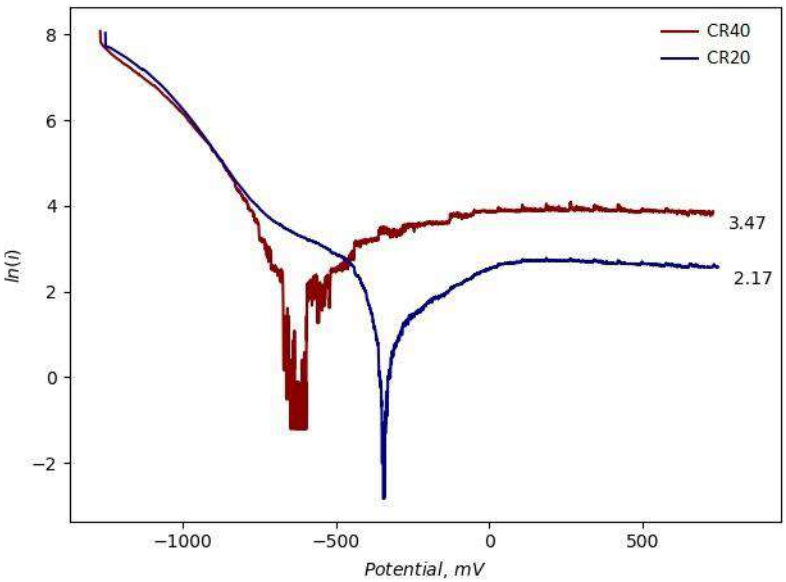


Fig. 1. The results of potentiodynamic analysis of titanium after cold reduction.

References

[1] Thoemmes A., Ivanov I.V, Kashimbetova A.A. Comparison of Mechanical Properties and Microstructure of Annealed and Quenched Ti-Nb Alloys // Key Engineering Materials. 2018. V. 769. P 29-34.

Analysis of the risk of the influence of pollutants on the soil

Zaporozhets J.
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institut, Kiev, Ukraine
E-mail: z.juli@bigmir.net

Tasks related to the chemical composition of groundwater are often encountered in simulating the oil recovery processes of an oil field by pumping chemicals, as well as in assessing the effects of the spread of liquid pollutants in groundwater. A distinctive feature of the tasks associated with modeling the migration of underground fluids and accompanying processes is the lack of geological and geochemical information, as well as heavy processes occurring in the soil layer. To solve the filtration problem, a mathematical model of the filtration process with an irreversible first-order chemical reaction was used [1]: A → B. This model is an extension of the multicomponent filtration model [2]. A distinctive feature of this model is the replacement of the material balance equation, taking into account the properties and processes of the soil layer, by an equation taking into account chemical kinetics.

Table 1. Changes in the concentration of nitrate in the filtration process at different points in time.

	Filtration time	Filtering axis	Change in substance concentration	Change filtering speed	Changing the risk of nitrate on the soil.		
№	*t*	*y*	*Cy*	*Vy*	*I*	*R*	*Risk*
0	0	0	0,3	0	0,44817	$7{,}09*10^{-6}$	Conditionally acceptable
1	1	0,5	0,297	-0,478	0,4466	$7{,}03*10^{-6}$	Conditionally acceptable
2	2	1	0,284	-0,896	0,43982	$6{,}77*10^{-6}$	Conditionally acceptable
3	3	1,5	0,248	-1,164	0,42135	$6{,}12*10^{-6}$	Conditionally acceptable
4	4	2	0,212	-1,432	0,40336	$5{,}55*10^{-6}$	Conditionally acceptable
5	5	2,5	0,176	-1,7	0,38586	$5{,}04*10^{-6}$	Conditionally acceptable
6	6	3	0,14	-1,967	0,36887	$4{,}59*10^{-6}$	Acceptable
7	7	3,5	0,104	-2,235	0,3524	$4{,}2*10^{-6}$	Acceptable
8	8	4	0,068	-2,503	0,33646	$3{,}84*10^{-6}$	Acceptable
9	9	4,5	0,032	-2,77	0,32105	$3{,}53*10^{-6}$	Acceptable
10	10	5	0,004	-3,038	0,30617	$3{,}26*10^{-6}$	Acceptable

The results obtained allow us to analyze the change in the concentration of nitrate in the filtration process at different points in time.

References

[1] Zaporozhets J. Vpliv to the process of filtracion for the origin of groundwater // Zbirnik naukovichh articles of the first international scientific conference, Kiev 2016, P.203-206

[2] Boyko T., Abramova A., Zaporozhets J. Mathematical Modeling of the Migration of Zabrudnyuyuchy Rechovin at the Grounds // Schidno-European Journal of Advanced Technologies. 2013. № 6/4(66). P. 14–16.

Получение полезных продуктов деструкции полиэтилентерефталата методом аминолиза

Мельникова О.А., Аликин М.Б., Панфилов Д.А.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: alikinmix@gmail.com

Из-за возросшего применения полимерных материалов, особенно в бытовых целях, ежедневно образуются сотни килограммов отходов этих продуктов. Пластики разлагаются очень долго, что приводит к загрязнению окружающей среды, поэтому необходимо переработать эти материалы и искать новые пути их использования.

Полученные в ходе предварительных исследований данные показали, что продукты химической деструкции отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) могут быть использованы в качестве связующих для получения новых, технически ценных полимеров [1].

Целью настоящей работы является исследование возможности получения и применения продуктов химической деструкции вторичного ПЭТ для создания новых пеноматериалов и регулирования их комплекса свойств.

Одним из способов переработки ПЭТ является аминолиз. Он заключается во взаимодействии ПЭТ с аминами, в нашем случае с триэтилентетрамином (ТЭТА). Продукт исследования представляет собой хрупкий полиамид, полученный следующим образом: в трехгорлую колбу с обратным холодильником загружали хлопья вторичного ПЭТ, триэтилентетрамин (ТЭТА) и диацетат цинка, который использовали в качестве катализатора. Реакцию проводили в среде диоксида углерода. Температуру процесса поддерживали в пределах 190-210°С при продолжительности смешения реагентов в течение 1 часа после полного расплавления хлопьев ПЭТ.

Полученный продукт отверждается под действием гексаметилентетрамина (ГМТА), лимонной кислоты и малеинового ангидрида (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость времени отверждения композиций

Массовые части отвердителя	Температура гелеобразования, °С	ГМТА	Лимонная кислота	Малеиновый ангидрид
		Время, сек	Время, сек	Время, сек
5	150	100	120	140
10	150	50	75	75
15	150	45	60	60
20	150	30	50	40

Список литературы

[1] Аликин М.Б., Литосов Г.Э., Д.А. Панфилов, И.М. Дворко. Применение отходов полиэтилентерефталата для получения пенофенопластов конструкционного назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам» № 10. 2016. С. 34-37

Разработка модифицированных отвердителей эпоксидных смол

Шаботина О.О., Аликин М.Б., Панфилов Д.А.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: alikinmix@gmail.com

В настоящее время улучшение характеристик полимеров является одним из приоритетных направлений развития полимерной промышленности. Целесообразно проводить исследования в области влияния различных отвердителей, являющихся ключевыми компонентами, на эксплуатационные свойства получаемых материалов. Так, кафедрой химической технологии пластмасс СПБГТИ(ТУ) проводится ряд экспериментов по применению продуктов аминолиза полиэтилентерефталата (ПЭТ) как отвердителей для конструкционных пеноматериалов на основе эпоксидных смол. Продукт исследования представляет собой жидкость, полученную путем реакции аминолиза вторичного ПЭТ при температуре 190-210°С. Для наглядности полученных результатов представим сравнительную таблицу, где модифицированные отвердители используются в качестве аналога для наиболее широко используемых полиэтиленполиаминов и триэтилентетраминов.

Таблица 1. Физико-механические свойства отвержденных пеноматериалов

	Плотность, кг/см^3	Максимальное напряжение, МПа	Водопоглощение за 24 ч., %
Продукт аминолиза	230-330	3,3-6,3	10-12
ТЭТА	190-220	2,0-2,4	10-12
ПЭПА	210-240	1,9-2,0	10-12

Как видно из таблицы 1, изделия на основе ныне существующих промышленных отвердителей уже не выдают достаточный спектр удовлетворительных физико-механических характеристик. Потому модификация отвердителей является перспективным направлением разработок, которые несомненно найдут применение в области производства конструкционных материалов.

Коллоидно-химические характеристики составляющих компонентов сульфатного мыла

Андранович О.С., Яровцова М.М., Демьянцева Е.Ю.
Санкт-Петербургский Государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ilonichka3377@mail.ru

Основной мировой экологической тенденцией является снижение негативного антропогенного влияния на природу. Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) природного происхождения поможет снизить экологическое давление. Одним из представителей таких природных ПАВ является сульфатное мыло - водно-солевой коллоидный раствор сложной смеси натриевых солей смоляных и жирных кислот, неомыляемых веществ, лигнина, а также других компонентов черного щелока. Важным свойством данных веществ является мицеллообразующая способность, от которой зависит явление солюбилизации, то есть индуцированное коллоидное растворение ограниченно растворимых веществ в мицеллах ПАВ. В связи с тем, что сульфатное мыло представляет собой сложный коллоидный раствор для изучения его мицеллообразования необходимо рассмотреть мицеллообразующую способность его составляющих. В работе было исследовано мицеллообразование растворов лиственного, хвойного и облагороженного сульфатного мыл и олеата натрия, рис 1.

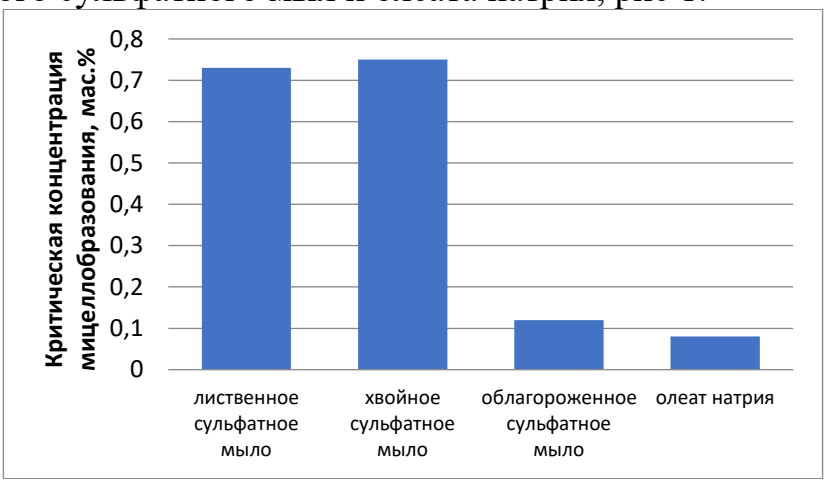


Рис. 1. Критическая концентрация мицеллообразования сульфатного мыла различных типов и олеата натрия.

Как видно из рис. 1, наибольшее влияние на мицеллообразующую способность сульфатного облагороженного мыла оказывает олеат натрия. Мицеллообразование сульфатного хвойного и лиственного мыла зависит в основном от содержания абиетата натрия.

Электрические свойства синтактных пенопластов на основе полых углеродных микросфер и поливинилацетата

Аракелян А.Г.
Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия
E-mail: curlyhair@yandex.ru

Образцы, используемые для исследований, представляют собой отвержденную композицию из поливинилацетата, содержащего отвердитель и углеродные микросферы [2]. Удельное объемное электрическое сопротивление образцов определялось с помощью измерительной ячейки в соответствии с ГОСТ 20214-74; поглощение образцами электромагнитной энергии проводилось волноводным методом.

Синтактные пенопласты на основе полых углеродных микросфер отличаются пониженной плотностью и повышенной склонностью к поглощению излучения. Поглощение излучения наблюдается в максимальном объеме вблизи точки перехода синтактного пенопласта в проводящее электрический ток состояние [1].

Экспериментально установлен характер зависимости электрических свойств от содержания микросфер и температуры.

Данный тип материалов может использоваться в широком диапазоне областей, включая ракетостроение и медицину [3].

Список литературы

[1] Blythe T., Bloor D. Electrical properties of polymers. London: Cambridge University Press, 2008. –496 p.
[2] Chukhlanov V.Yu., Tereshina E.N. // Polymer Science. Ser. C. 2007. №4. P. 56-59.
[3] Wouterson E.M., Boey F.Y., Hu X., Wong S.C. // Composit. Sci. Technol. 2005. №65. P. 1840-1847.

Синтез новых композитных материалов на основе отходов угледобычи и и полимерного сырья

Арнт О.В.[1], Жакина А.Х.[1], Василец Е.П.[1], Арнт Д.Г.[2]
[1]*Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан*
[2]*Комитет охраны общественного здоровья Министерства здравоохранения РК, Абай, Казахстан*
E-mail: oxana230590@mail.ru

К числу перспективных направлений по переработке угольного сырья, используемого в последнее время в углехимии, относится волновая активация углей с помощью токов высокой частоты и акустических колебаний. Эти способы позволяют значительно ускорить процессы деструкции, окисления и восстановления угольного вещества, увеличить его поверхностную активность и пористость. Рациональный сбор и вторичная переработка углепродуктов – отличительные признаки цивилизованного государства. В нормативно-правовых документах, принятых в последние годы в Казахстане (Программа геологоразведочных работ в Республике Казахстан на 2015-2019 годы; об Утверждении Межотраслевого плана научно-технологического развития страны до 2020 года; Послание Президента Н.Назарбаева «Сто конкретных шагов», «Третья модернизация Казахстана», «Программа индустриализации» и др.), обозначены такие долгосрочные приоритеты, как повышение эффективности традиционных добывающих секторов, добыча и переработка углеводородов с сохранением экспортного потенциала нефтегазового сектора. Степень рассматриваемой проблемы соответствует поставленным задачам для успешной навигации и адаптации в новом мире – мире Четвертой промышленной революции. Для синтеза новых композитных материалов на основе отходов угледобычи и полимерного сырья в качестве матрицы использован продукт отхода углепереработки, относящийся к перспективным природным полимерам в нанотехнологии, гумат натрия, выделенный методом щелочной экстракции из окисленных углей Шубаркольского месторождения, в комбинации с синтетическим полимером – тиомочевиноформальдегидной смолой (ТМФС). В качестве наполнителя в составе композитных материалов использована горелая порода (ГП) – продукт окислительного самообжига пустых пород. Синтез композитных материалов с тиомочевиноформальдегидной смолой проводился методом сополиконденсации. Варьируя состав матрицы и наполнителя, увеличена механическая прочность полученных композитов. Отмечена эффективность применения ультразвукового воздействия на процесс получения композитов. Работа выполнена при финансовой поддержке программы № BR05236438 МОН РК.

Решение проблемы удаления масел различного типа с поверхности полиамидных чулочно-носочных изделий

Асхабова З.А.[1,2], Миронова А.А.[2], Владимирцева Е.Л.[2]
[1]*Текстильная производственная компания, Сергиев Посад, Россия*
[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
E-mail: zaira.askhabova@t-profi.ru

Трикотажные чулочно-носочные изделия из полиамидного волокна с эластаном пользуются активным ежедневным спросом на российском рынке. Технология их изготовления отработана и зависит от типа выпускаемой продукции. Классическая технология представляет собой следующие операции: вязание трубкообразных заготовок, запаривание, сшив трубкообразных заготовок, крашение, формирование и упаковка.

Проблема заключается в том, что на стадии вязания на полуфабрикат может попадать машинное масло. Присутствие масляных загрязнений на поверхности волокна негативно влияет на качество последующего крашения и в первую очередь на равномерность окраски, поэтому масло необходимо удалить. Предварительная подготовка полуфабриката, заключающаяся в отварке, не дает необходимого результата. В итоге остаточное масло выступает на поверхность упаковки в конечном продукте.

Целью работы был выбор оптимальных условий отварки полуфабрикатов, загрязненных маслам различного типа, используемым для смазывания деталей в вязальном оборудовании. В качестве объекта исследования использовали полуфабрикат, пропитанный двумя типа масла: индустриальным минеральным маслом марки ИГП-30 и полусинтетическим маслом Codium LS 32, специально разработанным для смазки текстильного оборудования. В ходе проведенных исследований подобрали оптимальную технологию отварки, при которой добились максимального удаления технического масла ИГП-30: отварка составом, включающим, диспергатор 0,8 г/л и моющее ПАВ неионогенной природы 0,9 г/л. Температура отварки составила 92 °С, время – 15 мин. В результате экспериментов было выявлено, что при отварке чулочно-носочных изделий, пропитанных различными маслами, наибольшей растворимостью обладает ИГП-30, в то время как масло Codium LS 32 в тех же условиях практически не подвергается удалению.

Гидроочистка дизельной фракции с предварительным окислительным обессериванием

Баклашкина К.А.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: ksenija.baklashkina@gmail.com

Потребление дизельного топлива за последние четыре года уверенно растет [1]. При этом экспорт в страны Европы не всегда возможен в связи с тем, что качество топлива не соответствует экологическим нормам, принятым в Европе (Евро-6). Для того чтобы экспортировать топливо и способствовать сохранению экологического состояния окружающей среды необходимо повысить качество продукции. Прямогонную дизельную фракцию подвергают процессу каталитического облагораживания на установке гидроочистки, в ходе которого происходит конверсия серо- и азотсодержащих соединений [2], так как они отравляют окружающую среду, вызывают коррозию металлических частей и отравляют катализаторы, поэтому их присутствие в товарном топливе должно быть ограничено. Мы предлагаем введение блока окислительного обессеривания перед установкой гидроочистки, как метод повышения степени обессеривания.

Целью настоящей работы было оценить эффективность совмещения гидроочистки и окислительного обессеривания путем исследования изменения состава дизельного топлива. В качестве образцов для исследования были выбраны три прямогонные дизельные фракции с содержанием серы общей 1,730; 0,243 и 0,074 % масс. Образцы окислялись смесью муравьиной кислоты и перекиси водорода в термостатируемом реакторе при температуре 35°С. Далее проводился процесс гидроочистки для исходных образцов и образцов после процесса окисления для оценки эффективности совмещения процессов.

В результате установлено, что окисление дизельной фракции приводит к конверсии 92% масс. соединений серы. Степень удаления производных бензотиофена и дибензотиофена падает с ростом степени их замещенности. Установлено, что в ходе окисления протекают реакции деазотирования. В ходе окислительного обессеривания, гидроочистки и при совмещении этих процессов количество насыщенных углеводородов в среднем возрастает на 3-5 % масс. Экспериментально выяснено, что конверсия серы при совмещении процесса гидроочистки с окислительным обессериванием выше в 14 раз, чем при проведении гидроочистки и окислительного обессеривания по отдельности, что подтверждает эффективность совмещения процессов. Предложена технологическая схема блока окислительного обессеривания.

Список литературы

[1] http://www.interfax.ru/business/588115
[2] Солодова Н.Л., Терентьева Н.А.//Казань: Казан. гос.технол. ун-та.2008.с. 63.

Влияние слоистого силикатного наполнителя на свойства термопластичного вулканизата

Белова Е.В.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: chemistry1003@yandex.ru

Термопластичный вулканизат (ТПВ) – уникальный материал современности, так как имеет свойства вулканизованной резины при обычной температуре, а при повышенной ведет себя как термопласт, который можно подвергать многократно вторичной обработке. Именно это и является ключевым фактором с точки зрения экологии на сегодняшний день. ТПВы имеют большой интервал рабочих температур, эффективное соотношение стоимости и эксплуатационных характеристик, гибкость при проектировании, снижение веса, легкость переработки, возможность повторного формования, многократный возврат отходов в технологический цикл. Получение готовых изделий из термоэластопластов (ТЭП) хорошо тем, что процесс изготовления является не трудоемким и не столь затратным. Также ТПВы перерабатываются в готовые изделия, минуя стадию вулканизации. Для получения термоэластопластов был выбран каучук ДССК 2012 и полипропилен марки «Бален» 01030, а для изучения влияния на свойства термоэластопласта были выбраны два наполнителя. Соотношение каучука и полипропилена в термопластичном вулканизате составляло 70:30 и 50:50. Наполнитель вводился в каучук или в полипропилен в объеме 1-5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Первым был силикатный наполнитель Cloisite 15A (США), представляющий собой природный Na^+ – монтмориллонит, модифицированный четвертичными аммониевыми солями. Вторым наполнителем является вспученный вермикулит (Россия), минерал из группы гидрослюд, имеющий структуру глинистых материалов. Было проведено термостарение образцов вулканизатов при 70 °С и 125 °С в течение 72 часов. В результате было получено, что лучшими упруго-прочностными свойствами обладают образцы со вспученным вермикулитом. Это объясняется начальной высокопористой структурой вспученного вермикулита, способного вспучиваться при нагревании, резко увеличиваясь в объеме в 15-20 раз. Соответственно межплоскостное расстояние во вспученном вермикулите также оказывается больше, чем в монтмориллоните (по литературным данным d_{001} = 10 нм для вспученного вермикулита, а для монтмориллонита Cloisite 15A межплоскостное расстояние d_{001} = 3,15 нм). Таким образом, образцы термопластичных вулканизатов, содержащие вспученный вермикулит, имеют более высокие упруго-прочностные свойства, чем термопластичные вулканизаты, содержащие монтмориллонит.

Список литературы

[1] Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: получение, переработка, свойства, М.: Наука. 2004. 170 с.

[2] Слепцова С.А., Кириллина Ю.В. Разработка полимер-силикатных нанокомпозитов // Вестник СВФУ. 2013. Т. 10. №2. С. 18 – 25.

Определение пространственной структуры молекулы мефенаминовой кислоты в растворе ДМСО методом 2D NOESY

Белов К.В.[1], Ходов И.А.[2,3], Батиста де Карвальо Л.А.Е.[4]
[1] *Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*
[2] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*
[3] *Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[4] *Коимбрский университет, Коимбра, Португалия*
E-mail: konstantinbelov31@gmail.com

В современной фармацевтической химии и фармакологической промышленности особую роль играет кристаллическая форма исследуемых соединений, которая определяет их физико-химические и биологические характеристики. Для понимания механизмов формирования кристаллов различной полиморфной формы необходимо исследовать возможные факторы на них влияющие. Мы выбрали для исследования особый вид полиморфизма, который не редко встречается для лекарственных соединений – конформационно определяемый. Одним из типичных представителей группы нестероидных противовоспалительных средств, который обладает данным полиморфизмом - является мефенаминовая кислота. В настоящее время обнаружено две полиморфные формы MEF I и MEF II. Таким образом, целью настоящей работы является изучение и выявление наиболее вероятных конформаций молекулы мефенаминовой кислоты для определения вероятных механизмов образования кристаллических форм, что, безусловно, будет иметь высокую значимость для фармакологии. Для достижения поставленной цели, в данной работе был применен комплексный подход ЯМР, включающий в себя спектроскопию ядерного эффекта Оверхаузера (2D NOESY) и квантово-химические расчеты. Данный подход позволил получить значения межатомных расстояний, основываясь на информации о скоростях кросс-релаксации. Анализ полученных величин позволил выявить преобладающие конформации молекул мефенамовой кислоты.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при финансовой поддержке фондов РФФИ (проекты №16-53-150007, №17-03-00459 и №18-03-00255), федеральной целевой программы №RFMEFI61618X0097 и в рамках государственного задания номер государственной регистрации: 01201260481.

Список литературы

[1] Lozano J.J., Pouplana R., López M., Ruiz J. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 1995. V. 335. № 1-3. P.215–227.
[2] Lee E.H., Byrn S.R., Pinal R. // J. Pharm. Sci. 2012. V. 101. № 12. P.4529–4539.
[3] Khodov I.A., Efimov S.V., Nikiforov M.Y., Klochkov V. V., Georgi N. // J. Pharm. Sci. 2014. V. 103. № 2. P. 392–394.

Влияние параметров полимеризации в концентрированных водных растворах на свойства полиакриламида

Бобкова Ю.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: yulkabobkova-97@mail.ru

Основной характеристикой полиакриламида, определяющей его качество, является вязкость его водного раствора. По этой величине можно судить о молекулярной массе производимого полимера. Высокомолекулярный полимер, эффективность которого возрастает с увеличением молекулярной массы, применяется как флокулянт, загуститель, структуро- и пленкообразователь. Целью данной работы является определение технологических параметров процесса полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах, обеспечивающих максимальную молекулярную массу получаемого полимера. Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие задачи: 1) экспериментальное исследование влияния концентраций инициаторов и температуры синтеза на вязкость 1 мас.% водного раствора полиакриламида; 2) проверка растворимости полученных образцов полимера. Полимеризации проводилась в 33 мас. % водном растворе акриламида. Реакция инициировалась окислительно-восстановительной системой персульфат калия $K_2S_2O_8$/тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$. В таблице 1 представлены результаты экспериментов, выполненных при 40°С и различных концентрациях инициаторов. Максимальное значение вязкости наблюдалось в опыте №4.

Таблица 1. Влияние концентрации инициаторов на вязкость 1 мас.% раствора полимера

№ п/п	$C_{K2S2O8}\cdot10^3$, моль/л	$C_{Na2S2O3}\cdot10^3$, моль/л	$\nu\cdot10^6$, м^2/с
1	4,4	3,2	1,931
2	6,6	4,8	1,935
3	8,8	6,4	2,205
4	7,7	5,6	1,643
5	11	8	1,826

Исследование влияния температуры осуществлялось в диапазоне от 30 до 45 °С, концентрации инициаторов составляли $C_{K2S2O8}=8{,}8\cdot10^{-3}$ моль/л и $C_{Na2S2O3}=6{,}4\cdot10^{-3}$ моль/л. С ростом температуры полимеризации увеличивается вязкость 1 % раствора полимера, а, следовательно, и молекулярная масса получаемого полимера.

Таблица 2. Влияние температуры на вязкость 1 мас.% раствора полиакриламида

№ п/п	Температура t, °С	$\nu\cdot10^6$, м^2/с
1	30	1,753
2	35	2,1395
3	40	2,2055
4	45	2,4685

Все полученные образцы полиакриламида оказались водорастворимыми. Повышение температуры сверх 45 °С приводит к образованию нерастворимого полимера.

Повышение эффективности процесса карбонизации шерсти

Бобылев Н.С., Смирнова С.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Существующие в настоящее время технологии отделки шерстяного волокна неизбежно связаны с повреждением кератина в результате кислотного гидролиза, окислительной деструкции и других побочных реакций. Задача максимального сохранения комплекса уникальных потребительских свойств дорогостоящего сырья должна быть решена в первую очередь при разработке способов интенсификации отделочных процессов.

Необходимо отметить, что отечественная шерсть, значительную часть которой составляет грубая, имеет низкое качество и характеризуется высокой засоренностью – остатками травы, семян и т.д. Присутствие в шерсти целлюлозных примесей создает ряд трудностей. Наиболее полное удаление растительных засоренностей возможно только при специальной химической обработке – карбонизации.

Целью работы явилась разработка способа карбонизации шерстьсодержащих текстильных материалов, обеспечивающего практически полное удаление растительных засоренностей и сохранение прочностных свойств шерсти. Высокая эффективность процесса достигается путем использования на стадии карбонизации низкочастотных ультразвуковых волн. В работе исследовано влияние условий ультразвуковой обработки на степень очистки шерсти от растительных засоренностей, на прочностные характеристики карбонизованного волокна и на результаты последующего крашения шерсти металлсодержащими красителями. Установлено, что использование ультразвука в карбонизации позволяет значительно снизить содержание серной кислоты в рабочей ванне (при достижении практически полной очистки от растительных засоренностей) и сократить степень повреждения шерсти, что позволяет снизить обрывность шерсти в прядении и ткачестве. Кроме того, показано, что ультразвуковая обработка волокна перед крашением позволяет в несколько раз повысить скорость и степень выбирания исследованных красителей из красильной ванны.

Определение диалкил-*о*-фталатов в слабоалкогольных напитках с предварительным жидкофазным микроэкстракционным концентрированием

Крылов В.А., Мосягин П.В., Буланова С.А., Шевшун Н.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: k658995@mail.ru

Эфиры *о*-фталевой кислоты являются пластификаторами полимерных материалов, которые широко используются на производстве. При попадании в организм человека *о*-фталаты оказывают негативное воздействие на печень, почки, репродуктивные органы. Присутствие диалкил-*о*-фталатов в алкогольной продукции связано с их высокой растворимостью в спирте.

По стандартной методике при определении диалкил-*о*-фталатов рекомендуется использовать токсичное наркотическое вещество – диэтиловый эфир (экстрагент), при этом количество его велико, что небезопасно, дорого и неэкологично. Нами для концентрирования диалкил-*о*-фталатов из слабоалкогольных напитков предложен метод жидкофазной микроэкстракции, представляющий собой экстракцию в микрокапли растворителя, полученные ультразвуковым диспергированием экстрагента. Этот способ увеличивает эффективность в несколько раз и удешевляет анализ. По разработанной нами методике объем экстрагента, необходимый для концентрирования, уменьшен в 10 000 раз по сравнению с принятыми методическими указаниями. Показано, что эффективное концентрирование диалкил-*о*-фталатов возможно с применением хлороформа (коэффициент концентрирования достигает 450 по дибутилфталату). Анализ полученного экстракта проводили методом хромато-масс-спектрометрии.

Достигнутые пределы обнаружения аналитов составляют 10^{-4} – 10^{-6} мг/л. Проведен анализ слабоалкогольных напитков отечественного и зарубежного происхождения.

Композиция на основе сополимера этилена с винилацетатом для нефтяных сред

Бурова Г.О., Дусметова Г.И., Харитонов Е.В.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: gaburo96@mail.ru

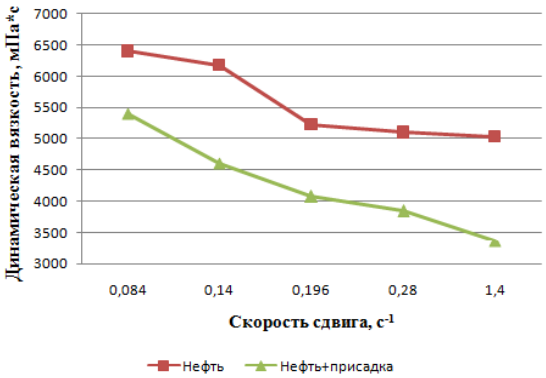


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига.

В настоящее время в нефтяной промышленности существует проблема преобладания запасов высоковязких нефтей с высоким содержанием парафинов и тяжелых компонентов, а также устойчивых эмульсий, образующихся в процессе добычи. Такие среды тяжело поддаются перекачке, при их хранении на стенках оборудования образуются асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО), в связи с чем они требуют дополнительной обработки. Эффективным методом снижения вязкости таких сред и уменьшения отложений АСПО является химический метод. Введение специальных реагентов (присадок) в такие среды значительно упрощает их обработку и транспортировку. Нами была разработана присадка, в состав которой входят компоненты: сополимер этилена с винилацетатом, третбутиловый спирт, олеиновая кислота и неионогенный ПАВ Реапон-4В. Полученная композиция исследовалась на такие свойства, как снижение динамической вязкости нефтей и нефтяных эмульсий, диспергирование АСПО, деэмульгирующая способность. Реологические испытания проводились на вискозиметре Брукфильда при различных скоростях сдвига и в условиях положительных и отрицательных температур. В качестве сред использовались парафинистая и смолистая нефти, эмульсии готовились с использованием как пресной, так и высокоминерализованной пластовой воды. В ходе работы была выявлена высокая эффективность по снижению динамической вязкости нефтяных сред. Например, на рис. 1 представлена зависимость динамической вязкости смолистой нефти от скорости сдвига при температуре минус 10°С. При скорости сдвига 1,4 $с^{-1}$ эффективность присадки составляет 70%.

При исследовании способности диспергировать АСПО и деэмульгировать нефтяные эмульсии присадка также показала хорошую эффективность.

Изменение морфологии наночастиц карбида титана при CVD – синтезе в зависимости от используемых углеводородов

Вавилов Е.С., Шаймарданова Т.Х.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: prozerber@mail.ru

Наночастицы карбида титана легко могут добавляться в сплавы, полимерные изделия и лаки в качестве армирующего компонента. Одним из современных способов получения таких частиц является CVD – синтез.

В данной работе представлены результаты исследования влияния различных углеводородов (УВ) на синтезируемые частицы TiC. Для этого нами был проведен синтез по методике [1], установлены процент прироста массы от исходного металла и аспектное отношение (таблица 1). Для исследования морфологии частиц и дальнейшего расчета аспектного отношения использовался электронный сканирующий микроскоп "JEOL" JSM – 7001F. В качестве примера получаемых структур на рисунке 1 представлено изображение материала, полученного с использованием гексана.

Рис. 1. Спектр β-частиц.

Таким образом частицы титана представлены в виде нановискеров с гладкой поверхностью длинной в среднем около 2 мкм и диаметром в основании около 180 нм.

Таблица 1. Результаты эксперимента.

Образец №	Углеводород	L, (аспектное отношение)	ω,% (процент прироста массы)
1	м-Ксилол	11	25
3	Толуол	21	25
4	Бензол	12	27
5	Гексан	13	23

Как видно из результатов измерений типа УВ практически не влияет на прирост массы, но стоит отметить увеличение вдвое аспектного отношения при синтезе на толуоле.

Список литературы

[1] Вавилов Е.С. Викторов В.В., Жеребцов Д.А., Ковалёв И.Н., Мусатов В.В. Толчев А.В. Пат. 2627142. Способ получения порошка карбида титана. 2017 г.

Электродиализ аммонийно-сульфатных растворов

Василенко К.А., Липин А.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: ksushenka1234@mail.ru

Работа посвящена исследованию процесса электродиализа растворов, содержащих сульфат аммония в лабораторном трехкамерном электромембранном аппарате. Использовались мембраны МК-40 и МА-40. Установка выполнена по циркуляционной схеме.

Перерабатываемый раствор сульфата аммония подавался в среднюю камеру на обессоливание, через анодную и катодную камеры так же циркулировал раствор сульфата аммония. В средней камере аппарата происходит снижение концентрации соли. Растворы из катодной и анодной камер направляются в одну емкость концентрата. Процесс многократно повторяется. Таким образом, в данной емкости концентрация сульфата аммония увеличивается, а в емкости исходного раствора уменьшается.

В таблице 1 приведены время процесса τ и средние для каждого опыта значения плотности потока ионов j и плотности тока i, а также рассчитанный выход по току η при напряжении U.

Таблица 1. Параметры процесса электродиализа

N, п/п	U, В	τ, мин	η, %	$i_{ср}$, А/м^2	$j_{ср} \cdot 10^4$, моль/м^2·с
1	7	44	58,9	132,2	421,7
2	8	38	48,2	149,6	440,9
3	9	34	42,7	216,5	503,5
4	11	26	42,4	255,7	607,8
5	13	24	39,9	273,9	613,1

Анализ данных таблицы показывает, что максимальное значение выхода по току 58,9% наблюдается при разности потенциалов U=7 В. При большем напряжении выход по току снижается. Это можно объяснить увеличением вклада в перенос электричества ионов OH^- и H^+, генерируемых на поверхности ионообменных мембран. Усредненные значения потока ионов и плотности тока возрастают с увеличением разности потенциалов.

Анализ экспериментальных данных показал, что при плотностях тока менее 200 А/м^2 наблюдается практически линейная зависимость плотности потока ионов от плотности тока. При больших значениях плотности тока происходит незначительное увеличение плотности потока ионов, поэтому работать при больших плотностях тока (более 200 А/м^2) нецелесообразно.

Композиционные материалы на основе фосфатных связок

Васильев А.Д., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: zyanata@mail.ru

При получении огнеупорных и керамических изделий важнейшей целью является формирование из исходного порошкообразного материала однородной монолитной структуры, обладающей необходимым комплексом свойств. Существует несколько вариантов достижения данной цели. Большое распространение получило формование изделий *с использованием временной связки*, придающей необходимую минимальную прочность сырцу для обеспечения последующих технологических операций. Процесс заканчивается обжигом, во время которого использованная связка выгорает и образуется прочная керамическая структура. Однако в данном способе частицы дисперсного материала, остающиеся инертными, связываются между собой только за счет собственно спекания, требующего для протекания высоких температур. Так, в производстве корундовых изделий спекание порошка оксида алюминия осуществляют при 1700-1750 ºС.

Известен способ применения химических связок на основе *солей алюминия, циркония, хрома* типа гидроксохлоридов, гидроксонитратов и т.п., разлагающихся при обжиге и образующих при этом активные оксиды. Данные связки подбирают таким образом, чтобы при термообработке оставались соединения, составляющие основу заполнителя. Оксиды с повышенной в момент образования способностью к спеканию формируют прочные контакты, связывая и зерна заполнителя. Однако температурный интервал повышенной активности образующихся оксидов часто не совпадает с температурными условиями спекания материала. Например, разложение гидроксохлорида алюминия $Al_2(OH)_5Cl$ с образованием Al_2O_3 заканчивается при 600 ºС, когда спекание корунда еще невозможно. При дальнейшем нагревании до начала спекания образовавшийся оксид алюминия в значительной степени утрачивает свою активность за счет протекания рекристаллизационных процессов. Кроме того, даже в период максимального приобретения активности доля свежеобразованного оксида очень невелика по сравнению с общим количеством заполнителя и с его суммарной поверхностью зерен.

Показана высокая эффективность реализации процесса спекания малоактивных оксидов (например корунда), подвергнутых предварительной механической обработке, с использованием фосфатных связок. Так, механическое активирование корунда в присутствии добавок алюминатной природы, разлагающихся с образованием активного оксида алюминия, приводит впоследствии к интенсивному спеканию. Таким образом, наиболее целесообразно *комбинированное активирование* как метод поддержания аморфизованной поверхности в активном состоянии.

Активация утилизационных пористых углеродных материалов

Велиуллаева А.У., Сечина У.Ю., Работягов К.В.
Крымский Федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия
E-mail: arzuamet95@gmail.com

Пористые углеродные материалы нашли широкое применение в качестве сорбирующих агентов [1]. Однако массовое применение остро ставит вопрос удешевления их производства, особенно для категории высокоэффективных поглотителей. Не менее важен поиск новых источников сырья для изготовления, т.к. используемые традиционно продукты растительного и животного происхождения, приводят к получению сорбентов с большим разбросом свойств [2].

Объектом исследования выбран технический углерод, полученный при утилизации изношенных резинотехнических изделий [3], который подвергали гидротермальной и химической (с применением NaOH) активации в температурном диапазоне от 100ºС до 400ºС с экспозицией до 12 часов. В качестве маркеров для определения эффективности активации были выбраны: йод и нитрат железа(III), поскольку по ним накоплен значительный объём сравнительных данных. Концентрации рабочих растворов определялись фотометрически (излучатели: 400 нм, 525 нм, 655 нм), калибровочных растворов – титриметрически. Равновесие адсорбции достигалось через 1,5 часа, но в целях удобства проведения измерений выбран 20-ти часовой период.

Измерение остаточных концентраций растворов позволило рассчитать сорбционную емкость углеродного материала и сравнить рассматриваемые методики с традиционно используемой активацией водяным паром (табл. 1).

Таблица 1. Результаты вычислений полной сорбционной ёмкости.

Метод активации углеродного материала	Сорбционная ёмкость, моль/кг	
	по I_2	по $Fe(NO_3)_3$
Неактивированный	0,56	0,09
Водяно-паровой	2,70	1,70
Химический-щелочной	20,32	47,04
Гидротермальный	22,84	57,32

Список литературы

[1] Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1995. 518 с.

[2] Олонцев В.Ф. Современные технологии высококачественных углеродных сорбентов. Технологии на основе ископаемого угля // Хим. пром. 1997. № 11. С. 31-35.

[3] Патент 57640 Украины МПК (2011.01) B29B 17/00. Способ переработки резиносодержащих отходов / К.В. Работягов, А.И. Тихонов; патентовладелец Таврический национальний университет им. В.И. Вернадского. - № 2010 09017; заявл. 19.07.2010; опубл. 10.03.2011 Бюл. №5.

Влияние оксида железа (II) на фазовый состав и электрохимическое восстановление феррита меди (II)

Висурханова Я.А., Соболева Е.А., Иванова Н.М.
Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
Караганда, Казахстан
E-mail: yakhashovda@mail.ru

Ферриты переходных металлов представляют собой комплексные оксиды, состоящие из Fe_2O_3 и оксида двухвалентного металла MO. Введение в ходе синтеза феррита ещё одного оксида металла должно оказывать влияние как на строение, так и на его физико-химические свойства.

В данной работе феррит меди $CuFe_2O_4$ был получен методом со-осаждения с введением в реакционную среду оксида железа (II) (FeO, вюстита). Мольное соотношение нитрата меди (II) и хлорида железа (III) составляло 1:2, количество введённого FeO – 1:2 или 1:4 по отношению к солям меди (II) и железа (III), соответственно. К водному раствору солей двух металлов был добавлен 1М раствор NaOH до pH 12. Оксид железа FeO введен в реакционную смесь после его ультразвукового диспергирования. Высушенный осадок термически обрабатывали при 500^0C, 700^0C и 900^0C в течение 2 часов.

Рентгенофазовыми анализами композитов $CuFe_2O_4$+FeO, термически обработанных при 500 и 700°C, установлено присутствие в их составах кристаллических фаз $CuFe_2O_4$ с пиками высокой интенсивности на их рентгенограммах, а также оксида меди CuO и гематита (α-Fe_2O_3), формирование которого происходит, очевидно, из FeO. В составе композита $CuFe_2O_4$+FeO (900°C) оксиды CuO и α-Fe_2O_3 отсутствуют, по-видимому, по причине их взаимодействия с образованием того же феррита меди.

Полученные после термической обработки образцы композита $CuFe_2O_4$ + FeO были подвергнуты электрохимическому восстановлению (ЭХВ) при нанесении их на горизонтально расположенный медный катод в водно-щелочном католите при силе тока 1,5 А и температуре 30°C (анод – платиновая сетка). В этих условиях продолжительность ЭХВ оказалась несколько больше, чем в случае образцов $CuFe_2O_4$ без введённого FeO. В составах этих образцов после ЭХВ появляются кристаллические фазы восстановленных металлов Fe^0 и Cu^0 в разных соотношениях, определяемых температурой термической обработки: $Fe^0 > Cu^0$ (900°C), $Fe^0 \geq Cu^0$ (700°C), $Fe^0 \leq Cu^0$ (500°C). По сравнению с образцами $CuFe_2O_4$ без добавления FeO можно отметить более высокое содержание Fe^0 для всех термически обработанных композитов $CuFe_2O_4$ + FeO.

В результате электрохимического восстановления композитов $CuFe_2O_4$ + FeO, прошедших термическую обработку, формируются биметаллические Fe^0-Cu^0-композиты с остаточным содержанием феррита меди (II), обладающие магнитными свойствами, которые можно использовать в качестве катализаторов или электрокатализаторов в различных синтезах соединений органической и неорганической химии.

Электрокаталитическое гидрирование ацетофенона с применением наночастиц меди

Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Иванова Н.М.
Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда, Казахстан
E-mail: esoboleva-kz@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследований электрокаталитической активности медных наночастиц, синтезированных с использованием хлорида меди (II) и химического восстановления гидразингидратом и боргидридом натрия в разных средах (вода-этанол, этиленгликоль, вода-этанол с полимерными стабилизаторами ПВП и ПВС) в процессах электрогидрирования ацетофенона (АФ). Проведено сравнение их электрокаталитической активности с микро- и наночастицами меди, полученных электрохимически и методом электрического взрыва проволоки (ЭВП, г. Томск).

Согласно рентгенофазовым анализам, в составе частиц $Cu(N_2H_4 \cdot H_2O)$ и Cu (ЭВП) (их размер составляет от 40 до 160 нм) до электрокаталитического гидрирования АФ присутствуют кристаллические фазы Cu^o с соответствующими чёткими пиками высокой интенсивности на рентгенограммах, кроме того имеется оксид одновалентной меди (Cu_2O), что может быть следствием окисления частиц на воздухе. В составе частиц $Cu(NaBH_4)$ в большем количестве содержится оксид меди Cu_2O и в меньшем – CuO и Cu^o. После применения частиц меди для активации катода в электрогидрировании АФ в их фазовых составах присутствуют только кристаллические фазы Cu^0 и Cu_2O с преобладанием первых. Эксперименты по электрокаталитическому гидрированию АФ выполнены в спиртово-водно-щелочной среде католита при плотности тока 30 А/дм^2 и температуре 30°C; катод – горизонтально расположенная медная пластина, анод – Pt-сетка. Как показали выполненные исследования, электрохимическое восстановление АФ на медном катоде (без нанесения частиц меди) осуществляется медленно (средняя скорость гидрирования, W, составляет 1,0 мл H_2/мин) с низким значением степени превращения АФ (α = 22%). Активация катода частицами электрохимической меди ускоряет этот процесс (W = 5,6 мл H_2/мин), а конверсия АФ повышается до 68%. Наночастицы меди, полученные методом ЭВП, ещё более интенсифицируют электрогидрирование АФ (W = 7,1 мл H_2/мин, α = 99,5%). На Cu- частицах, полученных с применением гидразингидрата, электрогидрирование АФ также осуществляется с высокими скоростями (W = 7,3 мл H_2/мин, α = 97,2%). При этом используемые полимерные стабилизаторы активность медных частиц не повышают. Более интенсивно электрогидрирование АФ осуществляется на частицах Cu, восстановленных боргидридом натрия как без полимерных стабилизаторов, так и в их присутствии. Максимальная скорость гидрирования АФ достигает 7,5 мл H_2/мин, конверсия АФ – 100%, что согласуется с выходами продукта гидрирования – метилфенилкарбинола, определенными хроматографическими анализами экстрактов из католитов.

Исследование состава углеводородного покрытия, осажденного из газовой фазы на текстильный материал в плазме ацетилена

Вишневская О.В., Вознесенский Э.Ф., Ибрагимов Р.Г., Вишневский В.В., Гаврилов М.Д., Харапудько Ю.В.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: olesya-zef@yandex.ru

Альтернативным способом гидрофобизации текстильных материалов является плазменная технология. На основе проведенных ранее исследований [1] по формированию углеводородного покрытия на поверхности текстильных материалов в среде аргон-ацетилена, актуальной является задача исследования состава и природы данного покрытия.

В качестве объекта исследования выбрана полиэфирная ткань (100% полиэфир). Модификация тканей проводилась в экспериментальной высокочастотной емкостной (ВЧЕ) установке пониженного давления при варьировании параметров, аналогичных параметрам [1].

Определение состава полученного после модификации на поверхности тканей покрытия проводилось методом ИК-Фурье спектроскопии с помощью спектрометра ФСМ 1202 фирмы «Инфраспек» по методике [2].

Покрытие, полученное в среде ацетилена представляет собой смесь углеводородов, которые на спектре демонстрируют следующие полосы поглощения: полоса поглощения в области 3310–3200 см$^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям ≡C-H- групп; раздвоенная полоса поглощения 3000–2840 см$^{-1}$ (ν_{as} CH_2), отвечающая валентным колебаниям –CH_2- групп; полоса 2875 см$^{-1}$ (ν_s CH_3), отвечающая валентным колебаниям CH_3-групп; полоса поглощения в области 1580-1720 см$^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям C=C групп; полосы 1377 см$^{-1}$ (δ_s) и 1454 см$^{-1}$ (δ_{as}) относятся к деформационным колебаниям CH_3-групп; полосы в области 650–1000см$^{-1}$ относятся к неплоскостным деформационным колебаниям C–H.

Таким образом, можно предположить, что покрытие, образованное в среде аргон-ацетилена, является смесью углеводородов, преимущественно парафинов, а также непредельных углеводородов, образующихся при полимеризации и распаде ацетилена в присутствии меди, таких как алкены, изомеры полиацетилена и другие, которые способствуют увеличению водозащитных свойств.

Список литературы

[1] Vishnevskaya O.V., Voznesensky E.F. and others // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1058. P. 1-4.
[2] Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. 1977. 592 с.

Плазмохимическая модификация полиуретановых беспористых мембранных покрытий в среде воздуха

Вишневская О.В., Вознесенский Э.Ф., Ибрагимов Р.Г., Вишневский В.В., Гаврилов М.Д., Харапудько Ю.В.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: olesya-zef@yandex.ru

Ткани с беспористыми мембранными покрытиями относительно просты в изготовлении, но при этом обладают рядом недостатков, прежде всего, не высокими, в сравнении с пористыми мембранами, гигиеническими свойствами. В работах [1,2] показана возможность улучшения гигиенических свойств беспористых мембран за счет ВЧЕ-плазменной модификации в среде воздуха. В данной работе более подробно рассмотрен механизм ВЧЕ-плазменной модификации беспористых мембранных покрытий в среде воздуха. Объектом исследования являлось полиуретановое (ПУ) мембранное покрытие Климат 3, нанесенное на ткань арт. 80304 Климат 150 RS (100% полиэфир) производства ООО «ТК Чайковский текстиль», г. Чайковский. Модификация проводилась в опытно-промышленной ВЧЕ-плазменной установке в режиме W_p =1500 Вт, P = 22 Па, t = 15мин, $G_{возд}$ = 35 г/с. На основе полученных результатов [2] можно предположить, что механизм ВЧЕ-плазменной модификации ПУ мембранного покрытия в среде воздуха заключается в:

- разрушении межмолекулярных водородных связей поверхностного слоя мембраны с высвобождением водородосодержащих функциональных групп, например NH- или NH_2- групп с последующим образованием солей аминов [3], что отражается в повышении интенсивности полос поглощения в интервале волновых чисел 2858–2924 см$^{-1}$;
- частичным разрушением внутримолекулярных связей с высвобождением уретановых групп, что соответствует повышению интенсивности полос поглощения 1524 – 1526 см$^{-1}$;
- окислении, что находит отражение в виде повышения интенсивности полос поглощения, отвечающих первичным ОН-группам в интервале волновых чисел 1005–1070 см$^{-1}$ и 1310 см$^{-1}$, 1420 см$^{-1}$;
- образовании свободных активных радикалов;
- гидролизе тонкого приповерхностного слоя мембраны, заключающегося в частичной деструкции ПУ цепей с образованием карбамидных группировок, что соответствует колебаниям СО-групп в интервале 1590–1690 см$^{-1}$.

Список литературы

[1] Вишневская О.В. // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2017. №4. С. 63-66.
[2] Ибрагимов Р.Г., Вознесенский Э.Ф., Нефедьев Е.С., Вишневская О.В. // Вестник технологического университета. 2017. №9. С. 63-66.
[3] Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. 1977. 592 с.

Получение и свойства наноматериалов на основе диоксида титана, допированного ионами цинка и фтора

Волкова М.Г., Баян Е.М.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: wolkowa-mg@yandex.ru

Диоксид титана имеет несколько полиморфных модификаций, среди которых наиболее известны анатаз, рутил и брукит. Брукит практически не встречается в природе, коммерческого интереса не представляет. Рутильная модификация термодинамически наиболее устойчива; при нагревании брукит и анатаз переходят в рутил. Наноразмерные материалы анатазной модификации успешно применяются в качестве перспективных фотокатализаторов [1].

Целью данной работы являлся синтез кристаллических наноматериалов диоксида титана, одновременно допированных ионами цинка и фторид-ионами, изучение морфологии полученных материалов и их фотокаталитических свойств в зависимости от концентрации вводимых добавок.

Синтез материалов проводили из водных растворов с использованием четыреххлористого титана (х.ч.) по ранее описанной методике [2]. Для введения в структуру диоксида титана катионов цинка (0,5 и 1 мол. %) использовали кристаллогидрат нитрата цинка $Zn(NO_3)_2*6H_2O$, х.ч. В качестве источника фторид-ионов (0,5 и 1 мол. %) использовали фторид натрия NaF, х.ч. Полученные материалы прокаливали в муфельной печи на воздухе при различных температурах (500-900 ^oC) в течение двух часов.

Данные рентгенофазового анализа (дифрактометр ARLX'TRA, Thermo ARL) показали, что при введении добавок (вне зависимости от их концентрации), увеличивается температура перехода анатаз-рутил (до 900 ^oC). Условия выбраны на основании ранее проведенных исследований.

Для исследования фотокаталитической активности (ФКА) использовали модельную реакцию деградации метиленового синего в водных суспензиях при облучении УФ-излучением. Все материалы, имеющие анатазную модификацию, проявляли более высокие фотокаталитические свойства по сравнению с коммерческим фотокатализатором Degussa P25, причем увеличение концентрации добавок положительно сказывалось на фотокаталитической активности материалов.

Таким образом, двойное катион-анионное допирование позволяет увеличить стабильность анатазной формы и улучшить ФКА материалов по сравнению с материалами, допированными только ионами цинка [3].

Список литературы

[1] Лебедев В.А., Судьин В.В., Козлов Д.А., Гаршев А.В. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 1-2. С. 27-34.
[2] Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е., Федоренко А.Г. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 5-6. С. 37-41.
[3] Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е. // Химическая физика. 2018. Т. 37, № 10, С. 36–42.

Водопоглощающая способность гидрогеля

Воронин Р.А.
Инженерный Лицей № 83 им. Пинского М.С. УГНТУ, Уфа, Россия

Гидрогели широко применяются в современном мире. Они представляют собой полимерные продукты способные впитывать воду в больших количествах, удерживать ее и затем отдавать. Данный полимерный продукт активно используется в здравоохранении, сельском хозяйстве, нефтедобыче.

Гидрогели синтезируют полимеризацией различных мономеров и поэтому они сильно отличаются по своим свойствам. Интегральной характеристикой водопоглощающих свойств гидрогелей, которая наиболее часто используется, выступает насыщаемость, определяемая как отношение массы поглощенной воды к массе исходного полимера. Абсорбционные качества сополимера акриловой кислоты (АК) и диаллилдиметиламмоний хлорида (ДМДААХ) рассмотрены во взаимосвязи с надмолекулярной структурой и размерами частиц.

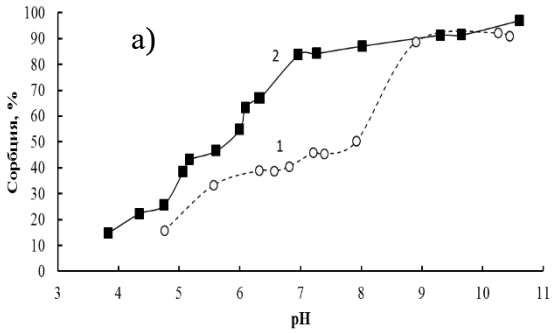
Получены результаты о взаимозависимости строения и свойств гидрогелей при изучении динамики абсорбции воды. В работе изучены химические закономерности и получены количественные характеристики абсорбции воды на гидрогеле, синтезированном радикальной сополимеризацией АК и ДМДААХ в присутствии персульфата аммония (ПСА). Показано, что высокая эффективность поглощения воды гидрогелем достигается при использовании сомономеров в мольном соотношении [АК]: [ДМДААХ] = 1:1,2-1,5. Показано, что щелочный гидролиз сополимера АК и ДМДААХ улучшает водопоглощающие свойства гидрогеля.

Изучение динамики поглощения воды позволило установить общие закономерности этих процессов. Таким образом, сополимер АК и ДМДААХ проявляет свойства гидрогеля, а его абсорбционная способность зависит от мольного соотношения сомономеров и времени выдержки в щелочи.

Физико-химические свойства модифицированных сорбентов на основе (гидр)оксидов алюминия

Газизянова А.Р., Кропачева Т.Н.
Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия
E-mail: gazizyanova_114@mail.ru

Известно достаточно много сорбентов на основе (гидр)оксидов алюминия (оксид алюминия γ-Al_2O_3, бемит γ-AlO(OH), диаспор α-AlO(OH), гиббсит (гидраргиллит) γ-$Al(OH)_3$, байерит α-$Al(OH)_3$, аморфный $Al(OH)_3$), которые обладают хорошими сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов (Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Hg(II), Ni(II) и др.). Фосфоновые комплексоны, благодаря способности формировать на поверхности различных оксидов прочные монослои [1], и образующие устойчивые комплексные соединения с ионами тяжелых металлов, являются перспективными модификаторами поверхности (гидр)оксидов алюминия. В настоящей работе была разработана методика синтеза бемита (γ-AlO(OH)) путем щелочного гидролиза соли алюминия ($Al(NO_3)_3$+3NaOH→$3NaNO_3$ + γ-AlO(OH)↓ + H_2O) и исследованы условия модифицирования бемита нитрилотри(метиленфосфоновой) кислотой (НТФ). Изучены физико-химические свойства полученных сорбентов (площадь поверхности, РФА спектры, ИК-спектры, кислотно-основные и сорбционные свойства). Установлено, что при pH =5–8 модифицированный сорбент (НТФ-γ-AlO(OH) обладает лучшими сорбционными свойствами по отношению к катионам Cd(II), чем исходный (рис.1а). Это связано с тем, что поверхностно- закрепленная НТФ образует более сильные сорбционные центры, выступая как хелатирующий лиганд (рис.1б).



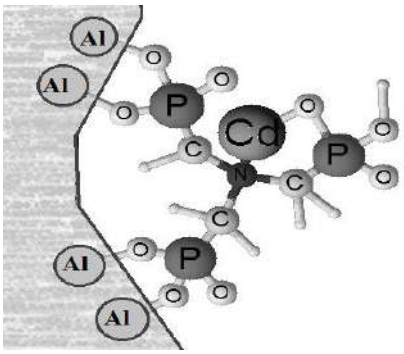


Рис.1 (а) Зависимость степени сорбции катионов Cd (II) на γ-AlO(OH) (1) и НТФ- γ-AlO(OH) (2). (б) Схема связывания катиона Cd(II) на поверхности НТФ- γ-AlO(OH).

Таким образом, модифицированные фосфорорганическими комплексонами (гидр)оксиды алюминия являются новыми эффективными комплексообразующими сорбентами, что можно использовать для извлечения ионов тяжелых металлов из загрязненных жидких сред.

Список литературы

[1] Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2006. Т.75. №6. С.604-624.

Влияние оксида графена на энергетические свойства композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера

Гафиятуллина С.И., Камалов А.Н., Ибатуллин И.М.
Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия
E-mail: ms.syumbelya@mail.ru

В последнее время все больший интерес многих исследователей, работающих в области разработок полимерных нанокомпозитов, вызывают углеродосодержащие наполнители, к числу которых относится оксид графена (ОГ), благодаря своим уникальным структурным, тепловым, электрическим и механическим свойствам [1].Таким образом, применение углеродосодержащих частиц в производстве изделий из композиционных материалов является актуальной задачей.

В данной работе изучали энергетические характеристики наполненных образцов, а именно свободную поверхностную энергию γ_{sv} (СПЭ), которую оценивали с помощью прибора EasyDrop standard с программным обеспечением Drop Shape Analysis (Система анализа формы капли) методом лежащей капли по значениям краевых углов смачивания. Расчет СПЭ материалов проводился согласно двухжидкостному методу Оуэнса-Вендта-Рабеля-Кьебелье, где СПЭ рассматривается как сумма полярного γ_{sv}^{p} и дисперсионного γ_{sv}^{d} составляющих. Гладкая и ровная поверхность образцов, куда насаживались капли тестовых жидкостей в объеме 2 мкл, достигалась с помощью шлифовально-полировального станка Struers LaboPol-35. В качестве тестовых жидкостей использовались: дистиллированная вода (γ_{sv}=72,8 мДж/м^2, γ_{sv}^{d}=21,8 мДж/м^2, γ_{sv}^{p}=51,0 мДж/м^2) и дийодметан (γ_{sv}=50,8 мДж/м^2, γ_{sv}^{d}=50,8 мДж/м^2, γ_{sv}^{p}=0,0 мДж/м^2). Погрешность измерений краевых углов смачивания составляла 0,5^{o}.

В качестве объекта исследования использовали эпоксидную смолу марки ЭД-22 в сочетании с аминным отвердителем полиэтиленполиамином (ПЭПА), куда добавлялся 0,2%масс. ОГ в качестве наполнителя. Результаты экспериментов по изучению энергетических свойств полимеров представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерений.

№	Название образца	γ_{sv}^{d}, мДж/м^2	γ_{sv}^{p}, мДж/м^2	γ_{sv}, мДж/м^2
1	ЭД-22+ПЭПА	9,72	18	27,72
2	ЭД-22+ ПЭПА+0,2%ОГ	13,57	17,26	31,84

Из таблицы видно, что введение небольшого количества наполнителя ОГ в эпоксиаминную систему приводит к увеличению γ_{sv}, что обусловлено ростом дисперсионной составляющей γ_{sv}^{d}.

Список литературы

[1] Неустроев Е.П., Александров Г.Н., Ноговицына М.В. Воздействие низкотемпературного термовосстановления на физико-химические свойства оксида графена // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. 2015. С. 87-94.

Получение и исследование композитных волокнистых скаффолдов на основе полимолочной кислоты и желатина

Гуляев Р.О., Горенинский С.И., Станкевич К.С., Даниленко Н.В., Филимонов В.Д., Твердохлебов С.И.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: guliaev.g2016@yandex.ru

Биодеградируемые скаффолды на основе полимолочной кислоты (ПМК) находят широкое применение в регенеративной медицине. Однако, у них есть ряд недостатков, таких как гидрофобность поверхности, и относительная инертность. Модифицирование поверхности скаффодов может решить эти недостатки [2]. Целью работы является разработка и исследование свойств биодеградируемых скаффолдов на основе ПМК с поверхностью, модифицированной желатином. Модифицирование скаффолда проводили с использованием ранее предложенной стратегии «растворитель/нерастворитель», рисунок-1[3,4].

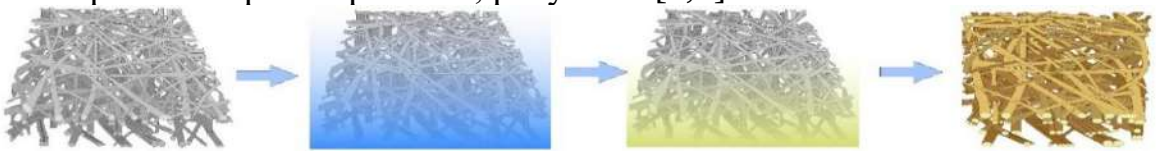


Рис. 1. Модифицирование скаффолда с использованием стратегии «растворитель/нерастворитель»

Исследования показали, что полученные скаффолды обладают повышенной гидрофильностью. Методом гравиметрии установлено, что уже за 5 минут модифицирования раствором желатина, наблюдается увеличение массы порядка 60%, однако дельнейшее модифицирование не приводит к значимому увеличению массы. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что иммобилизация желатина приводит к значимому росту среднего диаметра волокон на 10%, при этом дефектов волокон обнаружено не было. Следствием иммобилизации желатина является увеличение прочности на разрыв порядка 50%, в сравнении с контрольным образцом. Количество и площадь клеток, адгезированных на поверхности модифицированых скаффолдов, также были в два раза выше, чем у контрольного образца.

Список литературы

[1] Papuga A.Ye., Lukash L.L. // Biopolymers and cell. 2015. Vol. 31. P. 83-90.
[2] Stankevich K.S., Danilenko N.V., Goreninskii S.I., Tverdokhlebov S.I., Filimonov V.D. // Materials science engineering. 2017. Vol. 71. P. 862-806.
[3] Stankevich K.S., Gudima A., Filimonov V.D., Klüter H., Tverdokhlebov S.I., Kzhyshkowska J. // Materials science engineering. C. 2015. Vol 51. P. 117-122.

Разработка композиций на основе хитозана с бактерицидными свойствами для титановых имплантатов

Гусейнова М.А., Смирнова Л.А., Саломатина Е.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: MashaGuseinova@mail.ru

Ежегодно в мире от травм гибнет более 5 миллионов человек. Современные технологии остеосинтеза позволяют заменять поврежденные при получении травмы суставы специальными титановыми имплантатами. При любой операции по их монтажу рана и сам имплантат обрабатываются местными антибиотиками для того, чтобы предотвратить развитие инфекции внутри раны, что связано с тем, что любая травма является загрязненной. Поскольку процедура обработки антибиотиками осуществляется вручную, хирург далеко не всегда способен доставить антибиотик в труднодоступные места и сделать это однородно. Это приводит к тому, что со временем развиваются локальные очаги инфекции, которые неизбежно приводят к повторной операции, а в некоторых случаях и к гибели пациента.

В этой связи в настоящее время исследователи уделяют большое внимание изучению полимерных лекарственных соединений. На данный момент широко используются защитные клеи на основе полиметилметакрилата с включением в его матрицу антибиотика гентамицина [1]. Однако полиметилметакрилат представляет собой синтетический небиодеградируемый полимер, а способ его нанесения является несовершенным. Для преодоления этой проблемы разрабатываются имплантаты на основе ХТЗ.

Целью работы является разработка композиций на основе ХТЗ, обладающих бактерицидными свойствами, для титановых имплантатов и способа их нанесения на титановые пластины электрофоретическим осаждением.

Исследован процесс формирования полимерной биоразлагаемой матрицы на основе хитозана, комплексно связанного с гентамицином, на поверхности титановых пластин и ее свойства в зависимости от концентрации и конформации макромолекул полисахарида, природы и концентрации кислоты.

Изучены антибактериальные свойства покрытий титановых пластин по отношению к 2-м видам бактерий: *Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus aureus*.

Наряду с электрофоретическим осаждением использована технология Ленгмюра-Блоджетт для нанесения покрытий на поверхности сложной формы.

Список литературы

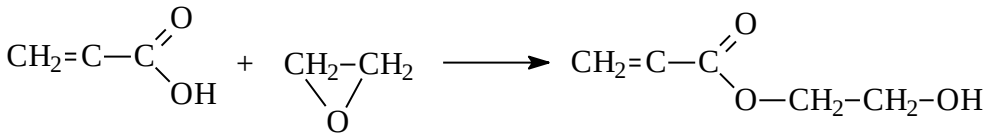
[1] Волова Т.Г., Шишацкая Е.И., Миронов П.В. Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии. Красноярск: ИПК СФУ. 2009.

Способ получения 2-гидроксиэтилакрилата

Демидов П.А., Демидова Ю.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: demidova@technolog.edu.ru

2-Гидроксиэтилакрилат (HEA) находит широкое распространение в качестве сомономера при производстве полимерных материалов и полупродуктов, применяемых в автомобильной и строительной отраслях промышленности.

В промышленности HEA получают оксиэтилированием акриловой кислоты согласно реакции:



Помимо целевого продукта в результате последовательно-параллельных реакций образуются акриловый эфир диэтиленгликоля и диакриловый эфир моноэтиленгликоля.

Процесс как правило проводят в присутствии гомогенных катализаторов - солей металлов переменной валентности (железо, хром), которые имеют ряд недостатков, главным из которых является образование большого количества металлорганических отходов, утилизация которых является сложной технической задачей.

Указанных недостатков лишены иммобилизованные катализаторы – анионообменные смолы. К анионитам, используемым при оксиэтилировании акриловой кислоты, предъявляются высокие требования не только по активности и селективности, но также термической и механической прочности.

В настоящей работе были испытаны в качестве катализаторов оксиэтилирования акриловой кислоты аниониты двух марок: FragmitEX WBA-67 и FragmitEX SBA-17-8. Процесс проводился в интервале температур 80-150°С в присутствии ингибитора (фенотиазин) при различном содержании исходных реагентов и катализатора. Состав реакционной смеси контролировался методом газожидкостной хроматографии.

С использованием полученных результатов была создана модель реакционного узла получения HEA в программной среде Aspen HYSYS. Определены оптимальные условия ведения процесса: соотношение исходных реагентов, объёмная скорость по катализатору и температурный режим.

Спектрофотометрическое исследование состояния красителей в растворе и на волокне в присутствии поверхностно-активных веществ

Джумаева А.Э., Быков Ф.А., Шестакова Т.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: dzhumaeva9797@mail.com

Известно, что подготовка тканей к крашению один из важнейших процессов при облагораживании текстильных материалов, во многом определяющий качество получаемых окрасок и заключительной отделки. Однако в настоящий момент, в основном из экономических соображений, крашению подвергаются материалы не прошедшие полный цикл подготовки, поэтому возникает проблема получения равномерных окрасок с заданными колористическими характеристиками на полотнах с недостаточными гидрофильными свойствами (низкой капиллярностью и смачиваемостью).

В этом случае качество окрасок можно повысить при введении в красильную ванну поверхностно-активных веществ (ПАВ), улучшающих смачиваемость текстильного материала на стадии пропитки и повышающие равномерность нанесения и фиксации красителя во время крашения.

В работе исследовалось влияние ПАВ на качество крашения льняных текстильных материалов с поверхностной плотностью 130-150 г/м^2, имеющих капиллярность 60-65 мм/ч, и смачиваемость более 6 с. Методом спектрофотометрии и калориметрии оценивалась интенсивность и равномерность получаемых окрасок, а также колористические характеристики полотен с точки зрения искажения цветового тона при введении ПАВ в красильную ванну по сравнению с эталоном. Также проведена оценка изменения состояния красителей в растворе в присутствии повехностно-активных и текстильно-вспомогательных веществ различной химической природы.

В качестве объектов исследования были выбраны активные красители, отличающиеся строение хромофорных группировок и ПАВ анионактивной и неионогенной природы, применяемые при крашении в качестве смачивателей и выравнивателей (неонол АФ 9/10, феноксол БВ, диспергатор ЭМ-3П, диспергатор ХТ, и пр.).

В ходе работы были выбраны наиболее эффективные препараты и предложен способ получения на материалах окраски высокого качества с сохранением требуемых колористических показателей.

Разработка и исследование кремнийорганических композиций, модифицированных QM-смолами

Чигорина Т.М., Дзагахова А.В.
Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия
E-mail: tchigorina@mail.ru

Развитие современной науки и техники невозможно без создания полимерных материалов, обеспечивающих высокие и стабильные характеристики изделий при их эксплуатации. Перспективным, в плане критических технологий является новый класс кремнийорганических соединений – QM-олигомеры (олиготриметилсилоксисилоксаны).

Работа направлена на создание перспективных кремнийорганических композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными и физико-механическими свойствами. Композиции с высокими адгезионными и электроизоляционными характеристиками, обладающие повышенной твердостью, отверждающиеся при пониженных температурах получены путем модификации полидиметилсилоксана (СКТН-Б) и блоксополимера "Лестосил" кремнийорганическими QM-олигомерами, содержащими в обрамлении метильные и фенильные радикалы. Разработаны составы кремнийорганических компаундов (лаков) для герметизации изделий электронной техники. Откорректированы рецептуры композиций путем подбора оптимального количества QM-смолы в отверждающих системах. Оптимальное количество модифицирующей добавки составляет 40-75 г на 100 г каучука СКТН-Б, при этом в процессе вулканизации образуется более регулярная трехмерная сетка. Модификацию полидиметилсилоксана предпочтительней проводить QM-олигомером, содержащего звенья $SiO_2(CH_3)_3Si_{0,5}$. Физико-механические свойства разработанных композиций следующие: условная прочность при растяжении 5,8÷6,4 МПа; относительное удлинение при разрыве – 120%; твердость лаковой пленки по маятниковому прибору 0,6÷0,67; электрическая прочность - 30÷39 кВ/мм; удельное объемное сопротивление – $1\cdot10^{15}\div3\cdot10^{15}$ Ом·см; тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 10^6 Гц – $3\cdot10^{-3}$. Режим отверждения разработанных композиций – 24 ч при 25^0С, 3-5 ч при 75^0С; жизнеспособность не менее – 24 ч при 25^0С. Температура отверждения композиций, благодаря введению в их составы QM-смол, понижена до 70-90^0С, что наиболее важно при создании однокомпонентных герметизирующих материалов для изделий электронной промышленности. Применение нового структурирующего агента – QM-силоксана – позволяет получать жидкотекучие в исходном состоянии композиции, обладающие в вулканизированном состоянии прозрачностью, высокой прочностью и эластичностью. В сочетании с высокой степенью чистоты, низких внутренних напряжений, высоких электроизоляционных свойств, разработанные и исследованные композиции могут быть рекомендованы для герметизации приборов и устройств в электро- и радиотехнике, в изделиях медицинского назначения.

Математическое моделирование процесса каталитического риформинга

Киргина М.В., Белинская Н.С., Долгов И.Р.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: ilya.dolgov94@mail.ru

В последние годы в связи с увеличением доли переработки сернистых, высокосернистых и высокопарафинистых нефтей и объемов производства, улучшением качества нефтепродуктов, ужесточением требований, предъявляемых к топливам, большое значение приобрели вторичные процессы переработки нефти, среди которых выделяется процесс каталитического риформинга. Методы математического моделирования, нашедшие широкое применение в химической технологии, позволяют без значительных материальных затрат проводить вычислительные эксперименты сложных химических процессов, осуществлять мониторинг работы промышленных установок, проводить оптимизацию [1].

Целью данного исследования является разработка математической модели процесса каталитического риформинга.

На первом этапе работы для составления формализированной схемы превращения веществ каталитического риформинга были рассмотрены 6 основных типов протекающих реакций: дегидрирование, дегидроизомеризация, дегидроциклизация, изомеризация, гидрокрекинг, гидродеалкилирование. Были прописаны все теоретически возможные химические реакции. В результате получился список из 948 теоретически возможных реакции.

На втором этапе работы ввиду высокой степени детализации процесса был осуществлен анализ хроматограмм гидрогенизата и стабильного катализата за период с 01.2015 по 12.2016 года. Вещества, концентрация которых составляла менее 1% масс., были объединены и представлены в виде псевдокомпонентов. Таким образом, список химических реакций сократился до 505.

Следующим этапом стал расчет термодинамических параметров химических реакций в программном пакете Gaussian (GaussianView 3.0; Gaussian 09W). Расчет был осуществлен при температурах – 753К и 793К, давлении – 14 атм. (1,4 МПа). После расчета суммарное количество термодинамически возможных реакций ($\Delta G < 0$) сократилось до 305.

В ходе работы была разработана формализованная схема превращения веществ в процессе каталитического риформинга, включающая в себя 55 компонентов (40 индивидуальных и 15 псевдокомпонентов) и 305 термодинамически возможных реакций. Выбранная высокая степень детализации обеспечит высокую чувствительность разрабатываемой математической модели к изменениям состава сырья и обеспечит высокую точность расчетов.

Список литературы

[1] Кузичкин А.А. // Вестник НГИЭИ. 2017. №9(76). С. 23–28.

Разработка составов оптических стекол $(As_{33}S_{33}\ I_{33})_x$ –Se_y для ИК-диодов

Дронова М.Г., Семенча А.В.
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: margarita-dronou@yandex.ru

Халькогенидные стекла могут быть использованы в качестве линз, фокусирующих излучение ик-диодов. Такие стекла должны пропускать в диапазоне 1-6 мк при различных условиях внешней среды.

Приведены результаты экспериментов по исследованию структуры и растворимости халькогенидных стекол As-Se. Растворимость стекол в воде определялась по потере массы (рисунок 1а) плоскопараллельных пластин стекла. Показано, что введение селена в систему As-S-I снижает растворимость стекла в воде. С помощью рамановской спектроскопии установлено, что в системе присутствуют: селен в виде цепей (258-262 cm^{-1}) , тетраэдры $AsS_{3/2}$ (316-320 cm^{-1}) , AsI_3 (205-218 cm^{-1}). Определено оптимальное соотношение компонентов стекла для литья линз ик-диодов.

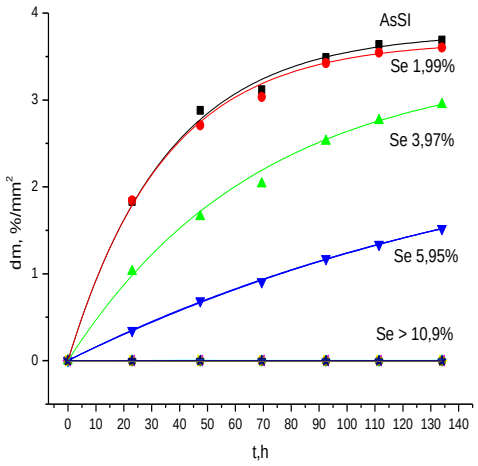


Рис. 1. Потеря массы образцов при растворении в воде

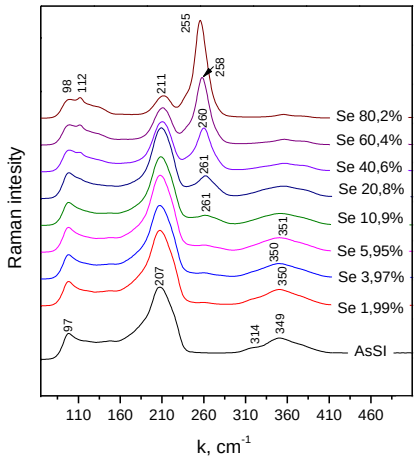


Рис. 2. Рамановские спектры халькогенидных стекол с различным содержанием селена

Список литературы

[1] Markov V.A., Semencha A.V at all. Adhesive As-S-Se-I immersion lenses for enhancing radiation characteristics of mid-IR LEDs operating in wide temperature range // Infrared Physics and Technology. 2016. Vol. 78. P. 167–172.
[2] Molla A., Trafder A. Synthesis and characterization of low T_g As-S-I chalcohalide glass for processing of raw diamonds. // The Glass Age, Part 2. 2017. P. 132-135.
[3] Lin F. C., Ho S. M. Chemical durability of arsenic-sulfur-iodine glasses. Jornal of the American ceramic society.1963.

Определение сажи в моторных маслах с применением СТА-анализа

Ефанова О.Ю., Ростовцев В.О., Карпов А.Б.
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: fhte.gubkin@gmail.com

В настоящее время в связи с развитием технологий при производстве смазочных материалов, а также конструкции двигателей увеличился срок службы моторных масел. Однако увеличение интервалов замены масла означает что увеличивается содержания загрязнений в масле. Для дизельных двигателей на первый план выходят содержание продуктов неполного сгорания топлива, в частности сажи.

Содержание сажи приводит к снижению содержания диспергирующих добавок, что в свою очередь может вызвать увеличение вязкости, что, далее приводи к износу двигателя. Следовательно, своевременный мониторинг содержания сажи в моторном масле является необходимым условием для бесперебойной работы дизельного двигателя.

В данной работе предложен метод определения содержания сажи в маслах дизельных двигателей с применением синхронного термического анализа (СТА). СТА-анализ представляет собой метод исследования физико-химических и структурных превращений, происходящих в веществе при изменении его температуры.

Только с помощью этого метода при программируемом нагреве образца можно определить содержание углеродистых структур, а также температуры и теплоты их выгораний [1] в такой сложной системе сажа-масло. Таким образом, обнаруживают характер термических эффектов, происходящих при сгорании минерального масла, содержащего частицы сажи, а также температурный интервал происходящих изменений.

Первоначально определяется потеря веса, возникающая при нагревании образца и испарении масла и других летучих веществ в инертной среде. В следствии чего в образце остается только сажа и другие твердые остатки, образующиеся при разложении масла. Переключение продувочного газа на кислород приводит к сжиганию сажи, присутствующей в образце.

Расчет содержания сажи проводится по потере веса, после переключения продувочного газа при 650 °С.

Данная методика позволяет использовать синхронный термический анализ для прогнозирования сроков замены масла в дизельных двигателях.

Список литературы

[1] Степанова Т.А., Козлов А.М. // Тезисы докладов юбилейной десятой всероссийской конференции молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности». 2013. С. 149.

Особенности взаимодействия различных модификаций графита с вольфрамом

Негуторов Н.В.[1], Жанахова А.Н.[2]
[1]*Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина, Челябинск, Россия*
[2]*Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия.*
E-mail: neudchina.a@yandex.ru

Одним из перспективных на сегодняшний день материалов является карбид вольфрама. Он обладает тугоплавкостью, химической, абразивной и эрозионной стойкостью, высокой механической прочностью и эмиссионной способностью. Однако большинство способов получения карбида вольфрама энергозатратны и малопроизводительны, либо вообще нерентабельны для промышленного освоения. Актуальностью работы являлось исследование взаимодействия наиболее распространенных соединений вольфрама с углеродом для разработки производительного способа получения карбида вольфрама. Для работы был получен терморасширенный графит, который в дальнейшем подвергался ультразвуковому диспергированию для достижения минимальной дисперсности частиц. Полученный терморасширенный графит применяли в качестве матрицы для получения образцов композиционного материала. Наполнителем данного композита был вольфрамат натрия. В качестве связующего выступали пек и жидкое стекло. Полученные образцы композиционного материала на основе диспергированного ТРГ и вольфрамата натрия, подвергались термической обработке при температурах до 3000 °С. Термообработанный материал на основе вольфрамата натрия содержит карбидную фазу вольфрама. Полученные результаты подтверждают принципиальную возможность получения карбида вольфрама на основе матрицы диспергированного терморасширенного графита.

А Б

Рисунок 1. А – образцы до термообработки; Б – образцы после коксования и термообработки

Список литературы

[1] Вершинников В.И., Игнатьева Т.И. Способ получения карбида вольфрама. Пат. RU № 2200128 C2.

Физико-химическое изучение каолинитов – компонентов катализаторов крекинга

Жумадуллаев Д.А., Закарина Н.А., Шаповалов А.А., Яскевич В.И., Волкова Л.Д., Ким О.К.
Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан
E-mail: kimolya82@mail.ru

В работе изучены некоторые физико-химические характеристики каолинитовых глин Павлодарской области Казахстана и их Н-форм с целью последующего использования при приготовлении катализаторов. Каолиниты ПК-1, ПК-2 и ПК-3 содержат значительное количество титана и железа, что делает их привлекательными для каталитического крекинга. По данным элементного анализа содержание TiO_2 и Fe_2O_3 в исходных каолинитах составляет 1,25 и 3,83% - в ПК-1; 1,07 и 6,0% - в ПК-2 и 0,4 – 5,0% - в ПК-3. Для Н-формы каолинитов содержание соответствующих оксидов составляет 1,38 и 2,57% для НПК-1; 0,6 и 5,95% для НПК-2; 1,01 и 7,94% для НПК-3.

Активность алюмосиликатных контактов в крекинге, как известно, прежде всего, связана с их кислотностью. Кислотные характеристики исследуемых глин, определенные методом ТПД аммиака, приведены в таблице.

Таблица 1. Кислотные характеристики исходных каолинитов

Образец	Содержание к.ц.	Слабые к.ц. < 200^0C	Средние к.ц. 200-300^0C	Сильные к.ц. >300^0C	Общая кислотность
ПК-1	%	47,8	45,2	7,0	100
	мкмоль NH_3/г	20,9	19,8	3,1	43,8
НПК-1	%	38,9	38,7	22,4	100
	мкмоль NH_3/г	45,1	44,9	10,0	115
ПК-2	%	39,9	50,1	10,0	100
	мкмоль NH_3/г	24,1	30,2	6,1	60,4
Н ПК-2	%	44,4	35,6	20,0	100
	мкмоль NH_3/г	66,0	52,9	29,8	148,7
ПК-3	%	88,9	11,1	-	100
	мкмоль NH_3/г	25,1	3,2	-	28,3
Н ПК-3	%	57,7	36,0	6,3	100
	мкмоль NH_3/г	60,4	37,7	6,7	104,8

Наименьшей кислотностью и максимальным числом слабых к.ц. обладает ПК-3 образец. Аналогичная картина у этого образца наблюдается после кислотной активации. Минимальная удельная поверхность ($S_{уд}$) зафиксирована у ПК-1 – 20,2 $м^2$/г, максимальная – 90,2 $м^2$/г ПК-2. После кислотной активации $S_{уд}$ незначительно возрастает до 28,5 $м^2$/г у НПК-1 и до 182,6 $м^2$/г - у НПК-2.

Максимальным числом мезопор отличаются исходные образцы: 87; 89,2 и 74,9%. Кислотная активация приводит к незначительному уменьшению мезопор с 87 до 86,2% у НПК-1. У НПК-2 и НПК-3 образцов число мезопор снижается с 89,2 до 53,9% и с 74,9 до 54,6%.

Работа выполнена при поддержке гранта МОН РК AP05132064.

Особенности влияния техногенных объектов на состав и состояние грунтового слоя

Запорожец Ю.А.
Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского, Киев, Украина
E-mail: z.juli@bigmir.net

Концепции устойчивого развития общества ставит задачи формирования стратегии обеспечения безопасности человека, общества и государства, что в техносфере означает предотвращение чрезвычайных ситуаций. Решение этих задач требует принятия научно обоснованных управленческих решений, планирования мер безопасности для снижения рисков возникновения чрезвычайных ситуаций, а также минимизации возможных последствий как после инцидентов, так и при регламентном функционировании химически опасных объектов.

В последние годы в результате действия многолетних циклических природно-климатических факторов, так и в результате воздействия неблагоприятных техногенных условий, а именно химических объектов происходит значительные изменения водного режима. Прежде всего, эти изменения коснулись гидродинамического, физико-химического, биохимического и теплового режимов поверхностных и подземных вод, а также состояния и состава почвенного слоя [1].

Изменение режима грунтовых вод в ряде случаев стимулировало развитие опасных гидрогеологических процессов (подтопление городских и сельских территорий, промышленных площадок и сельскохозяйственных земель, загрязнение грунтовых вод и засоление плодородных почв) и инженерно-геологических процессов (таких как проседание поверхности земли в результате фильтрационной консолидации грунта, а также оползневые процессы, которые провоцируются избыточным увлажнением и подтоплением участков склона). Следует отметить, что развитие перечисленных явлений в густонаселенных районах с высокой концентрацией промышленных объектов может привести к катастрофическим экологическим последствиям, которые могут проявиться в форме быстрых процессов или в течение длительного периода времени в виде ухудшения качества подземных вод.

Решение выделенных проблем требует разработки фильтрационных процессов в моделях пористых сред. Использование математической модели, представленное в работе [2], позволит получить объективное представление о процессе распространения загрязненных жидкостей в глубокозалегающих горизонтах.

Так результат моделирования процесса фильтрации [2] воды из поверхностных вод представлены на рисунке 1.

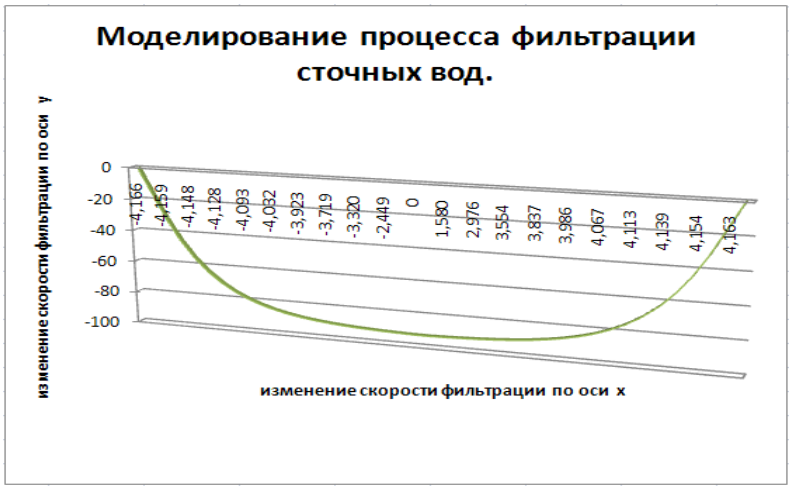


Рис. 1. Результат моделирования процесса фильтрации воды из поверхностных вод ТЭЦ.

Полученные результаты дают возможность количественно оценить влияния сточных вод на изменение в водной среде, в связи с поступлением химических веществ при регламентной работе опасного объекта.

Список литературы

[1] Абрамов И. Б. Оценка воздействия на подземные воды промышленно-городских агломераций, Харьков, 2007. 285 с.

[2] Запорожец Ю.А. Влияние процесса фильтрации на качество грунтовых вод // Сборник научных статей пятой международной научно-практической конференции, Киев, 2016. С. 203-206.

Модификация целлюлозосодержащих текстильных материалов под переводную печать

Зеленкова Т.Н., Темирсултанова Л.В., Пученькина А.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: ovk-56@mail.ru

Как показано в ранних работах кафедры для модификации целлюлозосодержащих материалов с целью повышения их восприимчивости к дисперсным красителям успешно применяются акриловые полимеры. Однако, в течение последних лет в сфере производства и потребления текстильной продукции в экономически развитых странах наблюдается активное выдвижение требований на государственном и межгосударственном уровнях по защите окружающей среды и здоровья человека. При производстве текстильной продукции одним из ограничений является использование опасных для человека алкилфенолэтоксилатов в качестве эмульгирующих добавок к акриловым связующим. В связи с этим целью работы является обоснование эффективности применения отечественных полимерных связующих нового поколения, в том числе новых, освобожденных от алкилфенолэтоксилатов (APEO-free) в процессах модификации тканей под переводную печать. В работе изучена возможность и эффективность использования нового полимера – ларуса-21иэ (фирмы ООО «СВАН», г. Дзержинск) в качестве модификатора под переводную термопечать. Для сравнения использовали полимеры зарубежных производителей, используемых в качестве праймеров под сублимационную печать. Важными свойствами, определяющими пригодность полимера для модификации текстильного материала, являются эластичность, прозрачность, прочность образующейся на поверхности ткани пленки, которые в немалой степени зависят от строения, свойств и мономерного состава сополимеров. По этим показателям, а также по технологическим параметрам перевода (температура и длительность процесса) новый полимер отвечает всем необходимым требованиям получения качественной прочной печати. Оптимальными условиями осуществления процесса сублимации явились: температура – 200°С, длительность термообработки – 40 сек. Максимальные значения степени переноса красителя достигаются при использовании модификатора с концентрацией 150 г/кг при ракельном методе нанесения загущенной композиции на текстильный материал и последующей сушке при 80°С. Технология получила интерес и востребованность со стороны отечественных текстильщиков.

Список литературы

[1] Козлова О.В., Меленчук Е.В. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56.№. 8.С. 90-92.

Волоконный НПВО-сенсор на основе особо чистого селенидно-германиевого стекла

Зернова Н.С.
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: zenaa007@icloud.com

Волоконная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) является активно развивающимся спектральным методом анализа. Этот метод заключается в регистрации ИК-спектра поглощения анализируемой пробы с помощью погруженного в нее волоконного световода. Показана перспективность НПВО анализа для определения химического состава различных органических жидкостей, газов, продуктов питания, биологических объектов и т.д. Особенно актуальной областью применения волоконной НПВО спектроскопии является обнаружение раковых клеток на ранних стадиях развития онкологических заболеваний. Перспективными материалами для изготовления волоконно-оптических сенсоров являются халькогенидные стекла на основе селенидов германия. Эти стекла прозрачны в ближнем и среднем ИК-диапазоне (2–18 мкм) и обладают достаточно высокой устойчивостью к действию органических растворителей, воды, минеральных кислот.

Целью исследования была разработка лабораторного макета волоконно-оптического сенсора на основе стекла состава $Ge_{20}Se_{80}$, обладающего высокой чувствительностью в спектральном диапазоне 2–10 мкм. Предложен новый способ получения стекол системы Ge – Se с низким содержанием поглощающих примесей, включающий синтез, очистку и загрузку в реактор моноселенида германия. Были получены образцы стекол с содержанием примеси водорода в форме SeH-групп 0.02–0.04 ppm wt, кислорода в форме оксидов германия < 0.02 ppm wt, воды < 0.01 ppm wt. Вытяжкой из штабика изготовлены бесструктурные волоконные световоды диаметром 125–250 мкм. Оптические потери в световодах составили не более 1 дБ/м в спектральном диапазоне 5.5–8 мкм. С использованием этих световодов изготовлены волоконные сенсоры в защитном корпусе из PEEK, имеющие SMA 905 коннекторы для подключения к зондовой приставке. Разработана НПВО методика определения содержания присадки в дизельном топливе в интервале концентраций 0.1–1.0 об.% с пределом обнаружения 0.02 об. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-1025).

Ректификация компонентов керосиновой фракции нефти

Ивлева Е.М., Шибашов А.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: Shibashovav@gmail.com

При нефтепереработке получают следующие топливные и газойлевые фракций, выкипающие в достаточно широком интервале температур: бензиновые (140 - 180 °С); керосиновые (180 - 240 °С); дизельные (240-350 °С); вакуумный дистиллят (350 - 500 °С); тяжёлый остаток - гудрон (>500 °С).

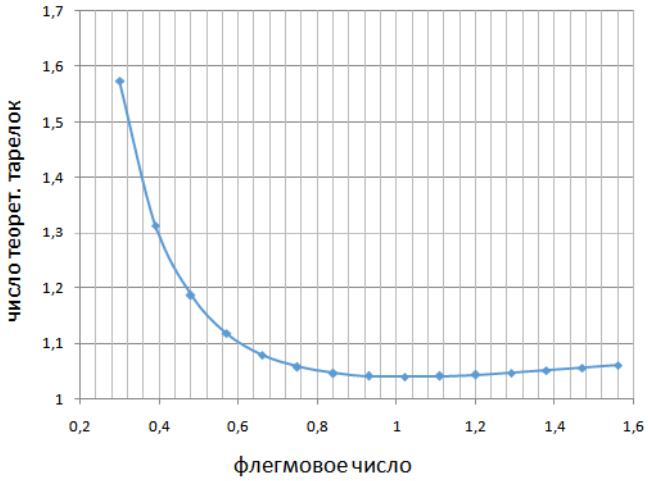


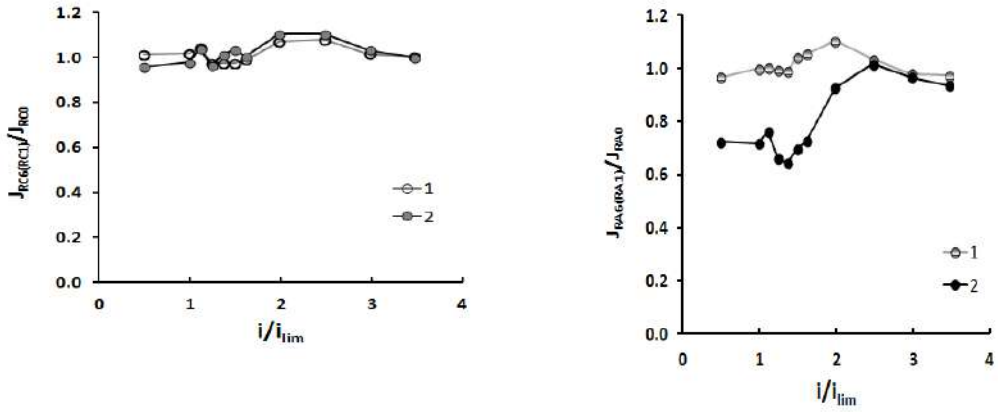
Рис. 1. Зависимость числа теоретических тарелок от величины флегмового числа

Установлено, что на разделительную способность ректификационной колонны значительное влияние оказывают число контактных ступеней и соотношение потоков жидкой и паровой фаз. Для получения продуктов, отвечающих заданным требованиям, необходимо, наряду с другими параметрами ректификационной колонны (давление, температура, место ввода сырья и т. д.), иметь достаточное число тарелок (или высоту насадки) и соответственно флегмовое и паровое числа. В настоящей работе приведен расчет анализ зависимости числа теоретических ступеней процесса ректификации нефтяных компонентов с количеством атомов углерода C_7 – C_{11} от величины флегмового числа. Весь диапазон углеводородов, входящих в состав керосиновой фракции нефти разбили на три интервала по средним температурам кипения. Углеводороды с разветвленными молекулами заменили на алканы нормального строения: н-гептан ($t_{кип}$=98,4 °С), н-нонан ($t_{кип}$=150,8 °С), ундекан ($t_{кип}$=195,9 °С). Расчеты проводились с использованием коэффициентов уравнения Антуана, которое позволяет определить давление насыщенных паров выбранных алканов. Используя уравнения Рауля были определены мольные составы дистиллята и кубового остатка. Аналитическим методом определили количество теоретических тарелок укрепляющей и исчерпывающей частей ректификационной колонны в зависимости от флегмового числа.

Изменение транспортных характеристик мембран Ralex CM(H)-Pes и Ralex AM(H)-Pes в ходе процесса электродиализа азотсодержащих сточных вод

Козадерова О.А., Ким К.Б., Антипова Е.Н., Бурлакова А.В., Игумнов М.С., Билык А.П.
Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия
E-mail: kmkseniya@yandex.ru

Проведена оценка влияния срока эксплуатации гетерогенных ионообменных мембран в промышленном электродиализаторе на их транспортные характеристики при электродиализе раствора нитрата аммония с концентрацией 0,012 моль/дм^3 (раствор, моделирующий сточные воды производства минеральных удобрений АО «Минудобрения»). Процесс проводили в семисекционной электродиализной ячейке типа фильтр-пресс с новыми серийно выпускаемыми АО «Мега» (Чехия) катионообменными Ralex CM(H)-Pes (RC0) и анионообменными Ralex AM(H)-Pes (RA0) мембранами, образцами после одного года (RC1, RA1) и шести лет (RC6, RA6) использования в промышленном электродиализном аппарате в допредельных токовых режимах.



а б

Рис.1. Зависимость относительных потоков (а) – ионов аммония через катионообменные мембраны (1 – J_{RC1}/J_{RC0}, 2 – J_{RC6}/J_{RC0}), (б) – нитрат-ионов через ионообменные мембраны (1 – J_{RA1}/J_{RA0}, 2 – J_{RA6}/J_{RA0}) от безразмерной плотности тока. i – рабочая плотность тока, i_{lim} – предельная плотность тока, определенная из вольтамперной характеристики ионообменной мембраны.

Для RA6 по сравнению с RA0 наблюдается снижение потоков противоионов в 1,7 раз (рисунок 1), что связано с накоплением нерастворимых осадков в объеме мембраны. Показано, что существует возможность электрохимической регенерации анионообменной мембраны при периодической кратковременной работе аппарата в режиме превышения предельной плотности тока.

Кинетика СВЧ-сушки хлопковой целлюлозы

Ковалев П.Е., Липин А.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: joda429@mail.ru

Исследования конвективной и вакуумной сушки хлопковой целлюлозы, спрессованной в кипы, показали продолжительное время сушки такого материала [1]. Одним из способов интенсификации процесса сушки является сушка в поле токов высокой и сверхвысокой частоты. Целью работы является определение влияния параметров СВЧ-сушки на скорость протекания процесса и изучение особенностей сушки данного материала в СВЧ-поле.

Экспериментальная установка состояла из сушильной камеры со встроенным магнетроном – источником СВЧ-излучения. Для измерения температуры высушиваемого материала и температуры газовой фазы внутри камеры использовались термопары. Для контроля убыли веса образец в заданные моменты времени вынимался из камеры и взвешивался. Высушивались образцы спрессованной хлопковой целлюлозы с габаритами 250×155×130 мм. Их начальная относительная влажность варьировалось в диапазоне 7-18 мас.%. Из графика рис. 1а видно, что увеличение мощности излучения от 100 до 180 Вт позволяет сократить время сушки в 2 раза. Из рис.1б следует, что при одинаковой мощности СВЧ-излучения увеличение начальной влажности образца приводит к увеличению скорости сушки. Использование более высоких мощностей не представляется возможным, так как при этом происходит перегрев и деструкция материала.

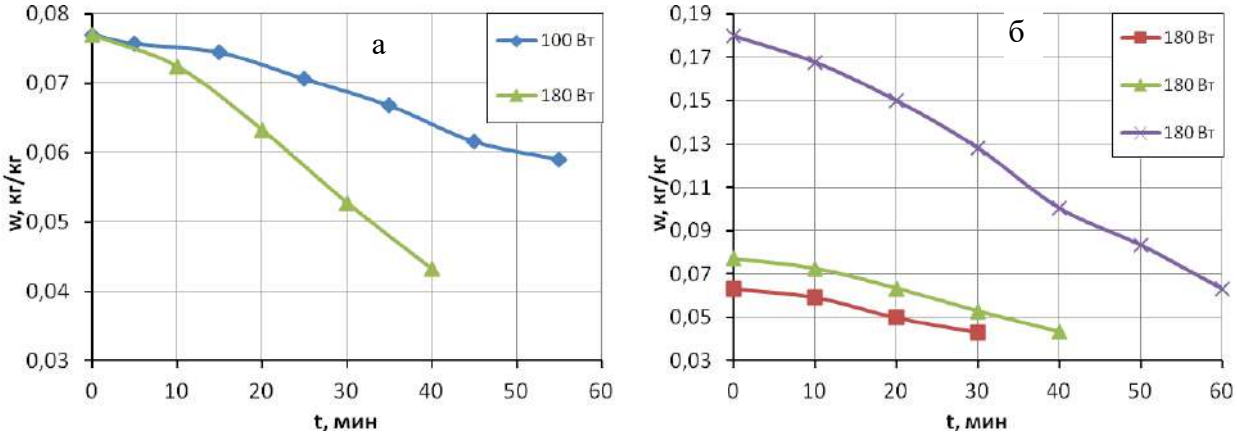


Рис. 1. Кривые сушки при разных значениях мощности излучения (а) и начальной влажности материала (б)

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные технологические параметры процесса сушки брикетированной хлопковой целлюлозы.

Список литературы

[1] Липин А.А., Липин А.Г., Исаев В.Н. Определение энергетически эффективных режимов вакуумной сушки хлопковой целлюлозы // Актуальные вопросы естествознания: сборник материалов конференции. Иваново, 2018. С. 62-65.

Применение метода поляризационного сопротивления в варианте Мансфельда для оценки скорости коррозии арматурной стали в железобетоне

Комарова Е.С., Шевцов Д.С., Зарцын И.Д.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: komarova.ekaterina2312@yandex.ru

Нарушение пассивности стали в бетоне может привести к началу процесса коррозии и возможному разрушению конструкции в дальнейшем. Разработка методов мониторинга процесса коррозии является важной прикладной задачей. В настоящее время для этого используются качественные методы измерения потенциала свободной коррозии арматуры и удельного сопротивления бетона, а также количественная оценка тока коррозии методом линейного поляризационного сопротивления. Плотность тока коррозии определяется с помощью выражения $I_{корр} = \frac{B}{R_p}$, где B – константа, значение которой берут из литературных данных, R_p – поляризационное сопротивление. Недостатками метода являются невозможность определения величины B непосредственно для данного эксперимента и допущение о линейности поляризационной кривой вблизи потенциала свободной коррозии. Ф. Мансфельдом был предложен метод, позволяющий обойти данные ограничения, при этом поляризационная кривая описывается уравнением $I = I_{корр}\left[\exp\left(\frac{E-E_{01}}{b'_{1a}}\right) - \exp\left(-\frac{E-E_{02}}{b'_{2c}}\right)\right]$ [1].

Расчеты плотности тока коррозии по методу Мансфельда для арматурной стали в образцах бетона без хлорид-иона, а также с содержанием 0,40% по массе, указывают на пассивное состояние металла (рис.1.), для образцов с содержанием хлорид-иона 1,00% наблюдается резкий переход в область активного состояния. Данные выводы подтверждаются качественными и полуколичественными методами.

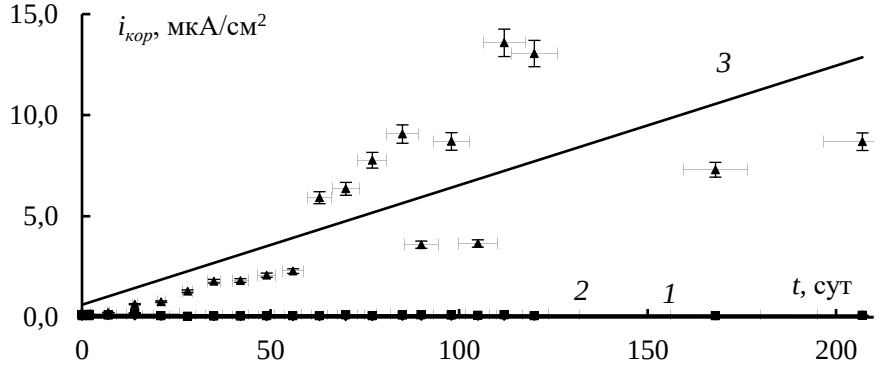


Рис.1. Зависимость плотности тока коррозии для образцов с содержанием хлорид-иона, масс%: *1* - 0,00, *2* - 0,40, *3* - 1,00 от времени экспозиции при 100% относительной влажности воздуха

Список литературы

[1] Mansfeld F. The polarization resistance technique for measuring corrosion current // Advances in corrosion science and technology. 1976. Vol. 6. P. 163-262.

Динамическое моделирование процесса очистки в периодической насадочной ректификационной колонне со средним кубом с помощью Aspen Plus Dynamics ®

Кондрашина К.А., Шаблыкин Д.А., Петухов А.Н., Трубянов М.М., Воротынцев И.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Kondrashina@nncsm.ru

В настоящее время возрастает потребность в применении высокочистых газов во многих отраслях промышленности (аналитическая, фармацевтическая, электронная, нефтехимическая и т.д.). Чистота газов, относящихся к процессам, имеет решающее значение для успеха в конкретных областях их применения, где они должны быть свободны от примесей, которые будут изменять процессы. Настоящая работа направлена на изучение возможности использования Aspen Plus и Aspen Plus Dynamics ® для моделирования и оптимизации высокоточного процесса высокой очистки сжиженных газов (аммиака) в периодической насадочной ректификационной колонне со средним кубом (данный метод считается наиболее универсальным и широко используемым методом, который обеспечивает высокую производительность и характеризуется простотой технологической схемы и возможностью поддержания высокой химической стерильности процесса), таким образом высококипящие и низкокипящие примеси (вода и ацетилен, при начальной концентрации 0,1 мол. %) из очищенного продукта удаляются на одной технологической стадии, сокращается продолжительность процесса очистки и уменьшается время контакта очищенной среды с материалом оборудования.

Диапазон имитируемых рабочих условий включает значения давления (температуры) около нормальной точки кипения аммиака до критической. Термодинамические свойства системы рассчитывались с использованием пакета PR-BM, при давлении 5-10 атм. и комнатной температуре.

Эффекты и зависимости, наблюдаемые ранее в экспериментах, и с использованием пользовательских разработанных моделей, адекватно моделируются путем создания фиктивного стационарного непрерывного процесса на основе строгих встроенных моделей в Aspen Plus. Результаты моделирования, касающиеся качественных аспектов общего поведения характеристик разделения колонны высокого давления в условиях полного обтекания, могут быть применены для процедуры оптимизации, определяющей оптимальные рабочие параметры для дистилляции высокочистых газов. Это позволяет идентифицировать оптимальный набор рабочих параметров для процесса дистилляции в широком диапазоне рабочих условий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 17-79-20286.

Тройные комплексы висмута с β-циклодекстрин и поливинилпирролидона для синтеза сорбентов с антимикробной активностью

Коротких Е.М.[1], Полякова И.В.[2], Боровикова Л.Н.[2], Киппер А.И.[2], Писарев О.А.[1,2]

[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*

[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail:kkorotkith@mail.ru

Применение нанобиотехнологий для создания сорбционных материалов для лечения раневых инфекций нацелено на преодоление антибиотикорезистентности микроорганизмов путем эксплуатации специфических свойств наночастиц металлов и позволяет достигать необходимые терапевтические эффекты.

В качестве антибактериальных агентов наиболее перспективными являются соединения висмута (Bi), который относится к «зеленым» элементам. С целью сохранения функциональности липофильных наночастиц (НЧ) Bi разработан метод их синтеза в среде стабилизирующей системы β-циклодекстрина с поливинилпирролидоном (β-ЦД-ПВП). Одновременно с этим, введение β-ЦД в сорбенты необходимо для повышения их сорбционной эффективности, благодаря формированию комплексов включения олигосахарида с биологически активными веществами.

Методами УФ- и видимой спектроскопии и динамического светорассеяния показано, что формирование тройных комплексов липофильных НЧ-Bi с β-ЦД и ПВП происходит путем стерической стабилизации при распределении молекул ПВП на поверхности наночастиц, а также при включении наночастиц в гидрофобные полости молекул олигосахарида. Путем варьирования концентрационного соотношения β-циклодекстрина к поливинилпирролидону (мас% / мас%) определены условия для формирования наиболее стабильных комплексов. Введение тройных нанокомплексов Bi-β-ЦД-ПВП в полимеризационную среду позволило не только модифицировать сорбционную поверхность комплексным лигандом, но также создать условия для протекания реакции сополимеризации в эмульсиях Пикеринга, в которых нанокомплексы выполняли функцию стабилизатора фаз. При варьировании природы сомономеров (диметакрилата этиленгликоля, винилпироллидона и гидроксиэтилметакрилата) были синтезированы сорбенты в различной форме – от мелкодисперсного порошка до гелевой и стеклообразной структуры. Методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии показано наличие в матрицах сорбентов лиганда β-ЦД с Bi.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00835).

Оптимизация условий омыления таллового пека

Коршунов А.О.[2], Лазарев М.А.[1,2], Радбиль А.Б.[1,2]
[1]*Управляющая компания БХХ «Оргхим», Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: korshalexey@gmail.com

Рациональная переработка отходов лесохимического производства – это одна из актуальных проблем современной технологии. Переработка отходов в биологические активные вещества дает возможность значительно экономить сырьевые и энергетические ресурсы, а также уменьшить загрязнение внешней среды.

Одним из уникальных продуктов химической переработки таллового пека является фитостерин, пользующийся огромным спросом во всем мире. Основным направлением использования фитостеринов является получение на их основе биологически активных добавок, лекарств, область применения которых практически не ограничена [1].

Анализ литературных данных показал, что основным способов выделения фитостеринов из таллового пека является омыление в присутствии щелочи, при котором происходит связывание свободных кислот и перевод сложных эфиров фитостеринов и кислот в свободное состояние [2]. На полноту протекания процесса могут влиять такие факторы как: концентрации щелочи, температура омыления, время омыления, соотношение сырье:растворитель, давление и другие факторы.

Путем варьирования различных условий эксперимента (таких как температура, время, концентрация щелочи) были подобраны оптимальные параметры получения максимального количества фитостеринов в свободном состоянии для дальнейшего их извлечения. Кроме того, оптимизация процесса омыления позволяет определить необходимые и достаточные условия для того, чтобы:

- минимизировать расход щелочи
- сократить время омыления
- понизить температуру процесса

Список литературы

[1] Некрасова В.Б., Безбородова Т.Г. // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2012. 198. С. 190-201.
[2] Fernandes P., Cabral J.M.S. // Bioresource Technology. 2007. 98. P. 2335–2350.

Фазовый состав материалов на основе диоксида титана, синтезированных гидротермальным методом

Костеникова А.С., Баян Е.М.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: akostenikova@gmail.com

Одними из перспективных неорганических материалов являются наноразмерные материалы на основе диоксида титана, применяемые в качестве керамики, газовых сенсоров и фотокатализаторов [1-2]. Свойства и целевое применение во многом зависит от фазового состава, размеров и морфологии диоксида титана. Синтез нанотрубок диоксида титана TiO_2 представляет особый интерес, т.к. материалы на их основе обладают механически прочные, обладают высокоразвитой поверхностью и могут служить основой формирования 3D-структур.

Целью данной работы являлось изучение фазового состава и морфологии материалов диоксида титана, полученных гидротермальным методом при различных условиях, а также фотокаталитических свойств данных материалов.

Нанотрубки TiO_2 получали гидротермальным синтезом из свежеполученного по методике [3] диоксида титана с использованием 10 М раствора NaOH. Варьируемыми параметрами при этом являлись температура (180 – 220 °C) и время (12-48 ч) гидротермальной обработки. Полученный материал промывали соляной кислотой до получения нейтральной среды, после чего обрабатывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Затем материалы сушили при 100 °C. При изучении фазового состава рентгенофазовым анализом (дифрактометр ARL`Xtra, $CuK_{\alpha 1}$-излучениие) установлено, что материалы представляют собой смесь анатазной и рутильной модификаций TiO_2, причем с увеличением температуры и времени гидротермальной обработки увеличивается доля более термодинамически устойчивой рутильной модификации. Просвечивающая электронная микроскопия (микроскоп высокого разрешения TEM Tecnai G2 Spirit Bio TWIN) показала, что получены полые нанотрубки TiO_2 с гладкими поверхностями длиной 50-70 нм с внешним диаметром 7-10 нм. Диаметр внутреннего канала составляет 5 нм. Также на модельных растворах установлено, что полученные материалы обладают высокими фотокаталитическими свойствами, что позволяет рекомендовать нанотрубки как перспективные фотокатализаторы.

Список литературы

[1] Исаев А.Б., Оруджев Ф.Ф., Шабанов Н.С., Ильканаев Р.В., Касумов М.А. // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. 2018. Т. 33. № 1. С. 92-102.
[2] Коленько Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н. // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 942-949.
[3] Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е., Федоренко А.Г. // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12. № 5-6. С. 37-41.

Определение калорийности биогаза

Кошелева Ю.Г.
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

Сегодня значительное количество публикаций посвящено возобновляемым источникам энергии, одним из которых является биогаз. К преимуществам данного источника энергии можно отнести дешевизну, но состав и свойства значительно отличаются от типовых для природных газов из-за пониженного содержания метана и высокого содержания диоксида углерода (до 30% об.).

Состав данного газа невозможно строго определить по комплексу стандартов ГОСТ 31371 [1], а следовательно, и затруднительно выполнение расчета теплоты сгорания биогаза по ГОСТ 31369.

Учитывая, что низшая теплота сгорания является основополагающим показателем для определения стоимости и расходных коэффициентов биогаза при его применении в печах и котлах, точное значение данного показателя приобретает большое значение.

Для определения теплоты сгорания был применен бомбовый калориметр Parr, для уменьшения математических расчетов был использован адиабатический режим. При первых опытах не каждый раз происходило воспламенение газа, что характеризовало неправильно подобранную процедуру анализа, что обуславливалось меньшим относительно природного газа содержанием горючих компонентов. Однако, при проведении промышленных испытаний это недопустимо, так как увеличение длительности анализа из-за необходимости повторения испытаний ведет к общему уменьшению количества анализируемых проб.

В результате серии экспериментов было показано, что для стабильного поджига газовой смеси и определения калорийности газов с низкой теплотой сгорания следует снизить давление кислорода и использовать отрезок хлопковой нити длиной около 5-7 см. После применения данных параметров устойчиво поджигались и сгорали без образования сажи.

В данном случае устойчивое поджигание газа без хлопков обеспечивается относительно медленным сгоранием хлопчатобумажной нити, которая в свою очередь поджигается от проволоки. Данный эффект позволяет правильно прогнозировать длительность испытаний и ведет к повышению ритмичности работы лаборатории.

Список литературы

[1] Карпов А.Б., Кондратенко А.Д., Козлов А.М. Современные методы анализа газов и газоконденсатов, Лабораторный практикум: Учебное пособие, СПб.: Изд-во Лань. 2018. С.120.

Проблемы и перспективы при подготовке биогаза

Кошелева Ю.Г., Козлов А.М.
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

В настоящее время большое внимание уделяется возобновляемым источникам энергии, которые в определенных ситуациях могут дополнять традиционные источники или заменять их. Одним возобновляемых источников энергии является биогаз, образующийся при анаэробной переработке осадков сточных вод, а также отходов животноводства. К преимуществам данного источника энергии можно отнести дешевизну, но состав и низкое давление на выходе предъявляют особые требования к подготовке газа и его использованию.

Данный газ невозможно подавать в трубопроводы для природного газа и использовать на стандартных газопотребляющих устройствах из-за несоответствия требованиям ГОСТ 5542-2014. Поэтому необходима либо газа подача в специализированные газопроводы, либо использование на горелочных устройствах со специальными настройками. Одним из самых дешевых способов стабилизации состава биогаза является подмешивание природного газа, но данный способ не всегда может быть применен. Более современным способам являются специализированные методы подготовки газа. Наиболее распространёнными способами по [1] являются абсорбционные и адсорбционные процессы, но данные способы малоприменимы для биогаза, имеющего низкое избыточное давление и применяемого на местах производства. В качестве приоритетных методов подготовки биогаза следует рассматривать мембранное разделение, которое может обеспечить очистку газа от большей части диоксида углерода, сернистых компонентов и водяных паров, но классические схемы такого метода малоприменимы из-за низкого давления разделяемого газа. Поэтому для данного случая оптимальным может являться малораспространённая мембранная вакуумная схема разделения, где разность давлений создается откачкой пермиата из подмембранного пространства.

Такой эксперимент на специально приготовленной смеси, имитирующей биогаз, был проведен на лабораторном стенде мембранной очистки. В результате было выяснено, что необходим отсос достаточного количества газа (до 30%), где будут концентрироваться диоксид углерода, водяные пары и сероводород. Далее для снижения негативного воздействия на окружающую среду пермиат будет очищаться от сернистых соединений, а очистка газов сгорания ретанта не потребуется. Таким образом, данный малораспостраненный способ может применяться для подготовки биогаза к использованию.

Список литературы

[1] Жагфаров Ф.Г., Карпов А.Б., Григорьева Н.А. // Технологии нефти и газа. № 6 (113). 2017. С. 14-18.

Использование модифицированных алюмосиликатов как протекторов УФ - излучения

Кравченко М.А., Владимирцева Е.Л.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: a_a_a_4@mail.ru

На кафедре ХТВМ ИГХТУ предложен способ обработки шерстяного волокна водной дисперсией нерастворимых алюмосиликатов. Их предварительно измельчают, погружают шерсть в дисперсию и с помощью шейкер-установки при комнатной температуре добиваются равномерного распределения и фиксации микрочастиц на поверхности волокна. Технология является чистой и безотходной.

Закрепление на шерстяном волокне мельчайших частиц природных глин придает ему устойчивость к инсоляции и гнилостным бактериям [1]. Новизна работы заключается в том, что для усиления протекторных свойств, на волокно наносится модифицированный монтмориллонит, обогащенный наноразмерным TiO_2, полученный интеркаляционными методами с использованием как физической активации интеркаляции (гидротермальной), так и механической активации исходной слоистой матрицы.

Чтобы прояснить вопрос о значимости защитного действия TiO_2 в составе глин была проведена серия модельных экспериментов. Для этого образцы шерсти обрабатывали оксидом титана и пилларными материалами с его включением. Результаты сравнивали с волокном, на поверхность которого нанесены природные глины, максимально проявляющие защитные свойства по отношению к УФ-излучению: Часов-Ярской и Веселовской.

В ходе проведенных экспериментов установили, что протекторные свойства у модифицированных оксидом титана слоистых алюмосиликатов проявляются в большей степени, чем у природных глин. Вероятно, это связано с тем, что пилларирование обогащенного оксидом титана монтмориллонитового минерала приводит к повышению степени кристалличности частиц TiO_2, а, следовательно, и их высокой дисперсности. Благодаря этому порошок лучше фиксируется на волокне, кроме того увеличивается отражательная способность его микрочастиц.

Максимальная степень защиты волокна от УФ-излучения наблюдается после обработки глиной, модифицированной оксидом титана при 700 ºС с последующей гидротермальной обработкой.

Список литературы

[1] Шамсуддинова Э.Г., Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В. // Вестник молодых ученых СПГУТД. 2016. № 2. С.107-111

Подготовка биогаза к использованию

Кривач А.Ю.
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: arinakrivach1@gmail.com

При планировании и предварительных расчетах целесообразности строительства предприятий по переработке сточных вод и биологических отходов целесообразно сразу рассматривать пути квалифицированного и экономически оправданного использования биогаза, выделяющегося при брожении органических остатков. В России основными способами являются сжигание в печах и котлах с выработкой водяного пара, однако в Западной Европе рассматриваются и другие способы использования этого ценного продукта.

К наиболее актуальным способам использования биогаза относят:

- производство тепловой энергии для внутреннего и внешнего потребления;
- производство электроэнергии;
- компримирование, подготовка газа и подача в газопровод потребителю
- подготовка биогаза и его сжижение (продается СПГ).

Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки, однако, для Западной Европы имеет большое значение, что данный ресурс является возобновляемым источником, а следовательно, при производстве электроэнергии применяются специальные повышающие тарифы.

При подготовке биогаза к использованию большое внимание уделяется способам осушки (относительная влажность газа близка к 100%) и высокому содержанию примесей, которые понижают объемную теплоту сгорания (азот, водород, диосид углерода). Поэтому чаще всего рассматривается двухстадийная подготовка газа – первая предварительная стадия (например, мембранное разделение), вторая – глубокая очистка и осушка (только цеолиты).

Для экспериментального подтверждения данного способа подготовки биогаза была подготовлена смесь в баллоне объемом 40 л, имитирующая типовой состав биогаза, и проведена очистка данного газа на лабораторном стенде, который включал себя мембранную очистку и глубокую очистку на цеолитах (очистка проводилась при комнатной температуре и давлении 16 атм.). Несмотря на большое содержание диоксида углерода (28% об.) в исходном газе на выходе со стенда газ содержал менее 50 ppm CO_2 и мог быть сжижен, что доказывает эффективность применения мембран и цеолитов для комплексной подготовки биогаза.

Список литературы

[1] Кошелева Ю.Г., Козлов А.М. // Сборник тезисов IV ВНПК "Химия и химическая технология: достижения и перспективы". Кемерово. 2018

Очистка сжиженных углеводородных газов от COS

Кривошеева А.С.
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: krivosheeva.aleksa@gmail.com

Возрастание требований, предъявляемых к качеству углеводородного сырья, актуализируют вопросы модернизации способов очистки сжиженных углеводородных газов от сернистых соединений. Присутствие «активной» серы значительно уменьшает стоимость углеводородного сырья, а также инициирует активную коррозию оборудования [1].

Согласно стандартам западных стран присутствие карбонилсульфида в СУГ не должно быть больше 1-2 ppm. Для очистки от карбонилсульфида используются различные процессы, но все методы имеют как достоинства, так и недостатки. На НПЗ и ГПЗ СУГ подвергается особой очистке от карбонилсульфида посредством гидролиза в водном растворе диэтаноламина или едкого натра при температуре 60-70 °С. Учитывая, что строительство отдельной установки для очистки ШФЛУ от COS чаще всего экономически нецелесообразно актуально определить возможности очистки от сероуглерода на имеющихся блоках щелочной очистки от меркаптанов.

Для нахождения кинетических закономерностей взаимодействия щелочи с серооксидом углерода были приготовлены модельные смеси н-декан – COS с концентрациями от 10 до 100 ppm (в пересчете на серу) и предложены два способа определения конверсии COS в смеси – как известный метод определения COS с помощью газовой хроматографии, аналогичный ГОСТ Р 53367-2009 «Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом», так и термический метод с применением термометра Бекмана, близкий к титрационному калориметру, – эти методы дали близкие результаты.

Показано, что скорости взаимодействия COS и щелочи существенно ниже известных скоростей взаимодействия систем щелочь-меркаптаны (на примере этилмеркаптана). Данное наблюдение позволяет организовывать при необходимости на имеющихся установках узлы очистки СУГ от COS, однако с уменьшением производительности установки в целом.

Список литературы

[1] Козлов А.М. Катализатор процесса окислительной ароматизации низших алканов: пат. RU 2603774 C1 Рос. Федерация. № 2015144091/04; заявл. 14.10.2015, опубл. 27.11.2016. Бюл. № 33.

Формирование покрытия из алюминидов железа на поверхности стали 20880 при взаимодействии с расплавом алюминия

Кулевич В.П., Фатыхова А.Г., Журавлева Е.В.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: kulevich.vp@gmail.com

В настоящей работе предложен и экспериментально подтвержден механизм взаимодействия технически чистого железа с алюминием при термообработке в присутствии жидкой фазы.

Исследования проводились на образцах сваренного взрывом алюминия марки АД1 со сталью Ст20880 (2,5 + 1,6 мм).

По результатам исследования установлено, что взаимодействие железа с расплавом алюминия при термообработке (660 °С) сваренного взрывом композита в условиях жидкофазного взаимодействия приводит к формированию на поверхности стали 20880 диффузионной зоны, состоящей из прослоек интерметаллидов Fe_2Al_5 и $FeAl_3$ и гетерогенной $FeAl_3$+Al(Fe) структуры с фрагментами $FeAl_3$, сформировавшимися при термообработке и выделившимися при кристаллизации.

Формирование структуры ДЗ, по аналогии с рассуждениями, изложенными в работе [1], объясняется ростом и разрушением интерметаллида $FeAl_3$ при термообработке под действием напряжений, возникающих из-за различий в объемах прореагировавшего железа и интерметаллида, и последующим его распределением по объему алюминиевого расплава конвективными потоками.

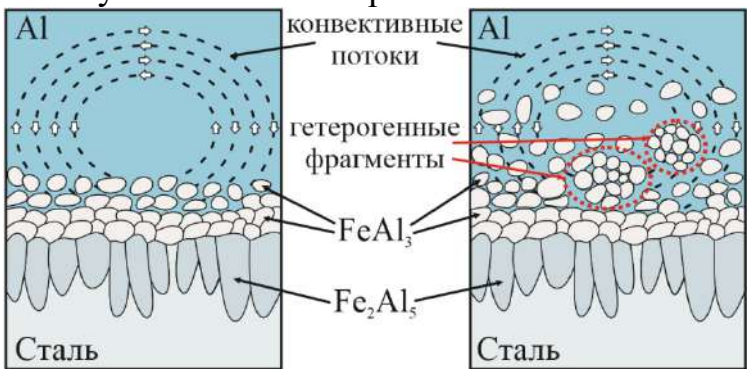


Рис. 1. Формирование структуры интерметаллидного покрытия на поверхности стали при температуре термообработки 660 °С

Увеличение времени выдержки при термообработке (с 1 до 7 ч) приводит к увеличению доли структурно свободных фрагментов $FeAl_3$ у поверхности покрытия после кристаллизации расплава с 8 % до 52 %. При этом доля $FeAl_3$ выделившегося из жидкой фазы сначала растет, а затем уменьшается.

Микротвердость структурных составляющих гетерогенной $FeAl_3$+Al(Fe) структуры колеблется от 1 (для Al(Fe)) до 6–9 (для $FeAl_3$+Al(Fe)) ГПа, что значительно ниже твердости интерметаллида $FeAl_3$ (11 ГПа).

Список литературы

[1] Slama G., Vignes A. // Journal of the Less-common Metals. 1971. № 24. P. l-21.

Математическое моделирование процесса электродиализа раствора сульфата аммония

Куликова А.А., Липин А.Г.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: alyonalt@mail.ru

С целью прогнозирования рациональных параметров моделируется процесс концентрирования раствора сульфата аммония в установке циркуляционного типа с трехкамерным электромембранным аппаратом.

Система уравнений математического описания, позволяющая рассчитать профиль концентраций ионов NH_4^+ и SO_4^{2-} в камерах электромембранного аппарата, имеет вид:

$$dC_1^A(y,\tau)/d\tau = -W_A \cdot dC_1^A(y,\tau)/dy - i \cdot t_1 \cdot \eta \cdot \Pi_A/(F \cdot S_A) \quad (1)$$
$$dC_2^A(y,\tau)/d\tau = -W_A \cdot dC_2^A(y,\tau)/dy - i \cdot t_2 \cdot \eta \cdot \Pi_A/(F \cdot S_A) \quad (2)$$
$$dC_1^B(y,\tau)/d\tau = W_B \cdot dC_1^B(y,\tau)/dy + i \cdot t_1 \cdot \eta \cdot \Pi_B/(F \cdot S_B) \quad (3)$$
$$dC_2^C(y,\tau)/d\tau = W_C \cdot dC_2^C(y,\tau)/dy + i \cdot t_2 \cdot \eta \cdot \Pi_C/(F \cdot S_C) \quad (4)$$
$$dC_{1V}^A(\tau)/d\tau = Q_A \cdot (C_1^A(L_k,\tau) - C_{1V}^A)/V_A \quad (5)$$
$$dC_{1V}^B(\tau)/d\tau = Q_B \cdot (C_1^B(L_k,\tau) - C_{1V}^B)/V_B \quad (6)$$

W_A, W_B, W_C – скорости движения растворов в камерах A, B, C, соответственно, м/с; C_1^A, C_1^B – концентрация ионов NO_3^- в камерах A и B; C_2^A, C_2^C – концентрация ионов NH_4^+ в камерах A и C; i –плотность тока, А/м^2; F = 96500 – число Фарадея; η – выход по току; t_1, t_2 – числа переноса для ионов SO_4^{2-} и NH_4^+; П – периметр поперечного сечения камер A, B, C, м; S_A, S_B, S_C – площадь поперечного сечения потока раствора в камерах A, B, C; y – координата вдоль потока раствора, м; L_K – длина канала, м; A – камера обессоливания; B – анодная камера; C – катодная камера; C_{1V}^A, C_{1V}^B,– концентрации ионов C_1 и C_2 в расходных емкостях; Q_A, Q_B, Q_C – расход через камеры A, B, C; $0<y\leq L_K$.

Начальные условия:

$$C_1^A(y,0) = C_{1H}^A,\ C_2^A(y,0) = C_{2H}^A,\ C_1^B(y,0) = C_{1H}^B,\ C_2^C(y,0) = C_{2H}^C,$$
$$C_{1V}^A(0) = C_{1H}^A,\ C_{2V}^A(0) = C_{2H}^A,\ C_{1V}^B(0) = C_{1H}^B,\ C_{2V}^C(0) = C_{2H}^C$$

Решение системы уравнений математического описания осуществлялось с помощью пакета MathCad. Получены зависимости концентрации раствора и силы тока от времени процесса электродиализа, профили концентрации растворов по длине канала при различных напряжениях на электродах.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показало их хорошее соответствие.

Переработка твердых бытовых отходов методом термического пиролиза

Куликов А.Д., Марков А.Н., Воротынцев А.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: adkulikov95@gmail.com

Каждый год в мире образуется 2,5 млрд. тонн, а с каждым годом твердых бытовых отходов (ТБО) образуется на 15 миллионов тонн больше, а к 2033 году это число удвоится. Органические и пластмассовые твёрдые отходы составляют большую часть ТБО. Причем именно пластиковые отходы представляют серьёзную проблему, поскольку их количество, по сравнению с остальными типами отходов ежегодно увеличивается [1]. ТБО могут быть ценным источником биотоплива, переработанных материалов и энергии, если их правильно и разумно перерабатывать.

Существует немало методов переработки ТБО. На фоне остальных выделяется несколько способов. Компостирование и биокомпостирование используются как методы переработки ТБО, в ходе которых образуются удобрения пригодные для использования в сельском хозяйстве. Метод газификации применяется для получения синтез-газа и топлива при переработки ТБО, которое проходит в условии дефицита кислорода. Минусы таких методов, необходимость сортировать или размельчать отходы для переработки. Для компостирования и биокомпостирования требуется создавать условия переработки, при которых метод не насеет вред экологии, что сильно увеличивает затраты. При газификации получается топливо низкого качества, которое пригодно к применению только на месте переработки, для переработки подходят только измельченные или сыпучие отходы.

В связи с увеличением количества ТБО в мире, на сегодняшний день имеется очевидная потребность в их переработки. Для решения этой проблемы был разработан новый метод, а также спроектирована и собрана экспериментальная установка термического пиролиза с барботажной ретортой для вторичного дожига газовой фракции в расплавленном алюминии. Сам метод не требует сортировки ТБО, что снижает затраты и упрощает использование данной технологии. Термический пиролиз ТБО проводиться в герметичном реакторе при температуре 650-900°C, что уменьшает концентрацию тяжелых углеводородов C5-C8 и достигается наибольшая конверсия по легким углеводородам C1-C4. Полученные продукты, кроме твердого остатка, направляются в конденсатор, в котором образуется и отделяется жидкая,

высококипящая фракция от низкокипящей газовой. Полученный газ проходит через расплав алюминия барботажным способом при температуре 800-900°C, который приводит к процессу крекинга, дополнительно переводя тяжелые углеводороды, в циклические, в виду увеличения скорости реакции конденсации при высокой температуре, а также увеличивая концентрацию легких углеводородов: метана, пропана и подобных. После прохождения через расплав алюминия в газе практически не наблюдалось содержание дизельной фракции, что увеличивало качество газообразного топлива.

Таким образом, термический пиролиз выгодно использовать для переработки ТБО, так как жидкое топливо может использоваться в поддержании необходимой температуры для проведения термического пиролиза или в некоторых областях энергетики: в производстве электроэнергии, как печное топливо и в качестве источника тепла. Получаемые газы могут использоваться как энергоносители. Зольный остаток, являющийся побочным продуктом, может быть использован как адсорбентный материал для удаления тяжелых металлов, загрязняющих веществ и запахов из сточных вод и загрязненного воздуха.

Список литературы

[1] Nizami A. S., Shahzad K., Rehan M., Ouda O. K. M., Khan M. Z., Ismail I. M. I., Almeelbi T., Basahi J. M., Demirbas A. // Appl. Energy. 2017. V. 186. P. 189-96.

Использование ионов инертных газов для управления примесно-дефектным составом полупроводниковых структур

Кулыгин А.А., Скупов В.Д.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: lekulygin@gmail.com

В процессе изготовления полупроводниковых пластин возможно попадание загрязняющих примесей в их приповерхностные слои, а при термообработке (за счет диффузии) в объем пластины. Различные виды химической очистки, как показали многие эксперименты, не освобождают подложки от многих загрязнений. Исходя из этого возникает необходимость разработки целого ряд методов для удаления примесей и дефектов из объема пластин и с их поверхности. По воздействию на систему модификация примесно-дефектного состава компонентов приборных композиций делится на два типа: низкотемпературную и высокотемпературную. С развитием микроэлектроники и переходу к структурам с субмикронными и нанометровыми топологическими размерами активных и пассивных элементов, формируемых в непосредственной близости от поверхности структур, образуется проблема термодеструкции поверхности. Таким образом, формируется задача, суть которой состоит в поиске и создании технологических способов низкотемпературной модификации примесно-дефектного состава. Проблема разработки низкотемпературных технологий геттерирования одна из актуальных для развития субмикронных и наноразмерных дискретных приборов и сверхбольших интегральных схем для генерации, преобразования и хранения информации в широком диапазоне частот электромагнитных сигналов, включая оптический спектр. Разработка новых технологий довольно трудо- и энергозатратный процесс. Поэтому важная роль для решения этой задачи отводится методам машинного моделирования. В работе использовались результаты моделирования программы TRIM (the Transport of Ions in Matter) продуктов взаимодействия ионов инертных газов (He^+, Ar^+) различных масс и энергий с дефектами структуры в приповерхностных слоях кремния введенных абразивной обработкой (геттером). Нарушенные слои при моделировании аппроксимировались многоступенчатыми прямоугольными функциями, отражающими изменение плотности материала по глубине нарушенных слоев. Изменение плотности обусловлено профилем распределения типов и концентраций структурных дефектов по глубине, а также особенностями дефектообразования при шлифовании и полировании монокристаллов. Установлено, что наиболее эффективным по количеству неравновесных радиационных собственных точечных дефектов, ответственных за процесс релаксационной перестройки являются слои, сформированные шлифованием.

Переработка отходов растительного масла в натриевые мыла

Курис Ю.Е., Шлеина А.Н., Вагина Д.С., Тупилкина В.А., Протопопов А.В.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
E-mail: a_protopopov@mail.ru

Задачей нашего исследования является создание способа получения натурального мыла из натурального растительного сырья отечественного производства, с натуральными полезными добавками, со стабильным пенообразованием и органолептическими показателями, сохраняющее весь образующийся в процессе омыления глицерин, не содержащее поваренной соли, синтетических добавок и отдушек, не имеющее отходов. В ходе нашей работы было проведено взаимодействие растительного масла с концентрированным раствором щелочи при температурах от 70 до 90 ^{0}С. Полученные соли жирных кислот промывались от непрореагировавшей щелочи и высушивались на воздухе. Впоследствии методом потенциометрического титрования определяли количество полученных солей жирных кислот. Выход по отношению к растительному маслу составил от 25 до 50 % при продолжительности синтеза 2 часа. Полученное содержание мыла в готовом продукте удовлетворяет лишь хозяйственным мылам второго сорта. Для интенсификации процесса омыления триглицеридов подсолнечного масла был подобран катализатор. В результате омыления триглицеридов подсолнечного масла в присутствии катализатора был получен продукт пастообразной консистенции, без образования подмыльного щелока. Полученный продукт отличается небольшим щелочным значением pH ≈ 8, в результате не требуется дополнительного высаливания готового мыла и промывки от непрореагировавшей щелочи. Содержание полученного мыла в готовом продукте составляет от 35 % до 70 % и при продолжительности синтеза 4 часа готовый продукт соответствует по своим показателям туалетному мылу. В результате проведенных исследований по омылению триглицеридов подсолнечного масла, было получено мыло, содержащие в своем составе глицерин, подсолнечное масло в малых количествах и белки, витамины и воска, содержащиеся в нерафинированном подсолнечном масле. Производство мыла по предлагаемому способу позволит использовать местное сырье в производстве ПАВ по безотходной ресурсосберегающей технологии.

Список литературы

[1] http://www.findpatent.ru/patent/239/2392300.html
[2] Товбин И.М., Файнберг Е.Е. // М.: Пищевая пром-сть, 1965. С. 516.

Послойная самосборка и свойства катодных материалов на основе ферроцианидов переходных металлов

Лаптенкова А.В., Селютин А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: laptenkova15@gmail.com

Берлинская лазурь и её аналоги с переходными металлами, обозначаемые как $M^{II}_3[M^{III}(CN_6)]_2$, представляют собой интересный класс соединений с кубической структурой. Наличие в структуре атомов переходных металлов в различных степенях окисления обуславливают уникальные электрохимические, электрохромные, фотофизические и магнитные свойства [1]. Положительный и небольшой по величине восстановительный потенциал пары $[Fe(CN)_6]^{3-}$ /$[Fe(CN)_6]^{4-}$ 0.36 В позволяет использовать ферроцианиды переходных металлов в роли катодных материалов для водных аккумуляторов.

Электрохимические свойства катодных материалов на основе ферроцианидов переходных металлов в первую очередь зависят от размера частиц и наличия молекул воды и катионов щелочных металлов в интеркаляционных полостях [2]. Основным способом синтеза наноразмерных частиц является метод соосаждения в растворе, который позволяет управлять размером полученных соединений путём варьирования условий синтеза. Недостаток этого способа заключается в необходимости стабилизации наноразмерных частиц, а также в использовании проводящего полимера для нанесения катодного материала на электрод, что приводит к уменьшению ёмкости катодного материала из-за присутствия электрохимически неактивных компонентов.

В настоящей работе ферроцианиды переходных металлов (Co, Ni, Cu) были синтезированы путём послойного последовательного осаждения непосредственно на проводящей подложке оксида индия-олова, допированного фтором, в виде плотной, тонкой и бездефектной плёнки. Данный метод синтеза позволяет получать многофункциональные нанокомпозитные покрытия заданной толщины с требуемыми свойствами, структурой и морфологией.

Структура и морфология соединений были исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопией и инфракрасной спектроскопией с Фурье преобразованием. Установлено влияние условий синтеза (прекурсора переходных металлов, количества циклов поэтапного осаждения) на морфологию частиц и качество получаемых плёнок. Электрохимическое поведение катодных материалов исследовано в растворе соли магния методом циклической вольтамперометрии.

Список литературы

[1] Matthew M., Bock D., Takeuchi E., Marschilok A., Takeuchi K. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 287. P. 15-27.
[2] Wang R., Wessells C., Huggins R., Cui Y. // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 5748-5752.

Модификация метакриловых полимеров, полученных с участием 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-*о*-иминобензохинона

Лизякина О.С.[1], Ваганова Л.Б.[1], Пискунов А.В.[2], Гришин Д.Ф.[1].
[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия*
E-mail: oksana.94.02@mail.ru

Синтетические сополимеры являются важным компонентом современных конструкционных материалов. Для придания им необходимого комплекса свойств необходимо, как правило, определенное сочетание молекулярно-массовых характеристик и состава сополимеров.

Ранее показано, что полимеризация метилметакрилата (**ММА**) с участием 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропил)-*о*-иминобензохинона (**imQ**) проходит в режиме обратимого ингибирования [1-2]. В зависимости от условий процесса ММ полиММА составляет 5-120 кДа, а коэффициенты полидисперсности (**КП**) ~ 1.2-1.8. Целью данной работы стал синтез блок-сополимеров (**БСП**) путем модификации образцов полиметакрилатов, полученных в присутствии imQ и используемых в качестве макроинициаторов (**МИ**). В роли сомономеров апробированы ММА, этилметакрилат (**ЭМА**), *н*-бутилметакрилат (**БМА**), *трет*-бутилметакрилат, октилметакрилат (**ОМА**), глицидилметакрилат (**ГМА**), изоборнилметакрилат, цетилметакрилат (**ЦМА**), гидроксиэтилметакрилат, стеарилметакрилат и стирол.Установлено, что образцы полиММА, полиЭМА, полиБМА и полиОМА, полученные в присутствии imQ, способны к реинициированию полимеризации при добавлении новой порции мономера. В ряде случаев продукты сополимеризации имеют большую ММ в сравнении с МИ, унимодальны, а значения их КП остаются ~ 1.3-1.5. Получен широкий спектр узкодисперсных линейных метакриловых БСП типа полиММА-б-полиЭМА, полиММА-б-полиБМА, полиММА-б-полиОМА, полиБМА-б-полиОМА, полиБМА-б-полиЦМА, полиОМА-б-полиЦМА, полиММА-б-полиГМА, полиММА-б-полиИБМА, полиММА-б-полиТБМА и тд.

Установлено влияние природы метакрилового эфира, ММ и условий получения образцов МИ на их реинициирующую способность. Определены оптимальные условия для синтеза узкодисперсных БСП с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и составом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00498)

Список литературы

[1] Гришин Д.Ф. и др. // ДАН. 2017. Т. 475. №2. С.156-162.
[2] Ваганова Л.Б., Лизякина О.С., Чегерев М.Г., Пискунов А.В., Гришин Д.Ф. Патент RU2604538, 2016г.

Исследование влияния параметров процесса микрокапсулирования на размерные характеристики и устойчивость нанокапсул, содержащих акарицидно-репеллентные вещества

Липина А.А., Авакова Е.О., Смирнова А.С., Есина О.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: prohorova.a94@yandex.ru

В настоящее время инновационным подходом для реализации направления «интеллектуальный текстиль» является синтез наночастиц в мицеллах, микроэмульсиях, организованных тонких пленках. Одним из видов таких систем являются полиэлектролитные нанокапсулы [1]. Особую актуальность приобретают данные капсулы для разработки специальных текстильных материалов, защищающих человека от кровососущих насекомых, особенно, в период эпидемии клещевого энцефалита [2].

Цель работы заключалась в исследовании влияния механических и химических факторов в процессе формирования капсул на их размерные характеристики и агрегативную устойчивость. В качестве акарицидно-репеллентного препарата для исследования был выбран альфациперметрин – синтетический перитроид отечественного производства, который малотоксичен и не растворим в воде. В качестве растворителя было использовано оксиэтилированное рапсовое масло (ОРМ); в качестве эмульгатора - неионогенные оксиэтилированные алкилфенолы и анионоактивные поверхностно-активные вещества (ПАВ) - (Эмполы, Карбоксипав). Исследование поведения синтезированных капсул до и после механических и химических воздействий осуществлялось с применением метода оптической микроскопии и динамического рассеивания света.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что скорость перемешивания составов влияет на форму и размер микрокапсул. Если она низкая (менее 2000 об/мин), то через 2 минуты образуются самоорганизующиеся структуры, включающие несколько десятков капсул. Увеличение скорости перемешивания в процессе приготовления наноэмульсии и синтеза капсул выше 3000 об/мин способствует минимизации размера капсул и повышает агрегативную устойчивость. Оценено влияние добавок органических и неорганических стабилизаторов на дзетта-потенциал полученной наноэмульсии, а также на размерные характеристики и внешний вид капсул.

Список литературы

[1] Кузьменко В.А., Русанова А.И., Одинцова О.И. // Журнал прикладной химии. 2014. Т.87. № 9. С.1191-1202.
[2] Одинцова О.И., Прохорова (Липина) А.А., Владимирцева Е.Л., Петрова Л.С. // Изв. Вузов. Технология текстильной промышленности. 2017. № 1. С.332-336.

Получение композиционных материалов с акустическими свойствами

Лысянский А.В., Белова Е.В., Нигматуллина А.И.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: la163@list.ru

В наше время акустическое загрязнение является актуальной проблемой. В мире становится все больше и больше источников шума. С каждым годом производится все больше автомобилей, строятся железнодорожные сообщения, аэропорты. Современные подходы к организации трудового режима и быта людей требуют более качественной защиты от различных раздражающих факторов окружающей среды, одним из которых является посторонний шум. Одним из наиболее действенных мероприятий по борьбе с шумом считается применение звукопоглощающих и акустических материалов. Акустическими называют материалы и изделия, предназначенные для создания звукового комфорта [1-4]. В связи с этим разработка композиционных материалов строительного назначения с акустическими свойствами, является актуальной задачей.

Нами были получены композиционные материалы строительного назначения на различных полимерных матрицах, содержащих дисперсные наполнители. Образцы получали в смесителе фирмы Brabender по заранее отработанному режиму. После смешивания, образцы вальцевали на холодных вальцах. Затем готовая смесь вулканизовалась в вулканизационном прессе ВП 400-100, а потом образцы отлеживались в течение суток и проходили дальнейшие испытания. Для определения коэффициентов звукопоглощения использовали акустический интерферометр типа Труба Кундта с комплектом труб: 100 мм для измерения низких частот и 28 мм для измерения высоких частот.

Звукопоглощающие композиционные материалы были получены как на основе термопластов, так и на основе эластомеров. Показано, что использование дисперсных наполнителей в составе композиционного материала позволяет повысить коэффициент звукопоглощения в диапазоне частот от 1000 до 3750 Гц.

Список литературы

[1] Осипов Г.Л., Бобылев В.Н., Борисов Л.А. Звукоизоляция и звукопоглощение. М.: Издательство АСТ. 2004. 464 с.
[2] Болтон У. Конструкционные материалы: металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты. Пер. с англ. М.: изд. «Додека-XXI». 2004. 320 с.
[3] Волгарева А.Д., Каримова Л.К., Маврина Л.Н. и др. Производственный шум как фактор профессионального риска на предприятиях нефтехимической отрасли // Анализ риска здоровью. 2017. №1. С. 116–124.
[4] Платонов М.М., Шульдешов Е.М., Нестерова Т.А., Сагамонова В.А. Акустические материалы нового поколения // Труды ВИАМ. Кемерово. 2016. №4 (40). С. 76–84.

Исследование термической стабильности замещенных апатитов, полученных механохимическим методом

Макарова С.В. [1,2], Булина Н.В.[2], Просанов И.Ю. [2], Чайкина М.В.[2]
[1]*Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: s.makarova@g.nsu.ru

Синтетический гидроксиапатит на протяжении десятилетий широко применяется для лечения поврежденных костных тканей [1]. В последнее десятилетие начались активные исследования по применению синтетического гидроксиапатита для 3D-печати медицинских изделий [2]. При изготовлении биокерамического изделия по такой технологии, как правило, требуется высокотемпературная постобработка. В связи с этим информация о термической стабильности используемых материалов становится весьма важной.

Данная работа посвящена исследованию термической стабильности апатитов с различными анионными и катионными замещениями.

В работе показано, что при механохимическом синтезе в планетарной мельнице АГО-2 при использовании определенных реагентов можно получить следующие разновидности апатитов: гидроксиапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), фторапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$), фтор-гидроксиапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1.9}F_{0.1}$), лантан-силикат замещенные апатиты ($Ca_{10-x}La_x(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_xO$) со степенями замещения x = 1, 2, 4, 6. Было проведено исследование термической стабильности полученных веществ в интервале температур 1000-1400°C при нагревании на воздухе. Методом рентгенофазового анализа установлено, что гидроксиапатит термически стабилен до температуры 1300°C. Фторапатит и фтор-гидроксиапат стабильны до 1400°C, также как и лантан-силикат апатиты со степенями замещения $x = 4$ и 6. При степени замещения x = 1 и 2 замещенные апатиты стабильны до 1200°C, при более высоких температурах в образцах выделяется фаза силикокарнотита $Ca_5(PO_4)_2(SiO_4)$. Уточнение структуры лантан-силикат замещенных апатитов с $x=2$ и $x=6$, показало, что выделение фазы силикокарнотита сопровождается падением концентрации ионов кальция и кремния в структуре замещенного апатита, что приводит к изменению соотношения ионов заместителей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11064.

Список литературы

[1] Camaioni A., Cacciotti I., Campagnolo L., Bianco A. // Woodhead publishing. 2015. P. 343-373.
[2] Cox S.C., Thornby J.A., Gibbons G.J. et al. // Mater Sci Eng C. 2015. N 47. P. 237–247.

Исследование смешанных систем неионогенных ПАВ

Максимов А.А., Пугаев В.С., Андранович О.С.
Санкт-Петербургский Государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Positivchegg2156@gmail.com

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются одними из основных компонентов современных технологических процессов и препаратов. В настоящее время актуальной областью исследования являются смешанные системы, содержащие два и более ПАВ. Водные растворы смесей ПАВ характеризуются большим разнообразием межфазных и объемных свойств. Область существования мицеллярных растворов можно варьировать путем смешения амфифильных веществ разных молекулярных структур, и получать желательные характеристики, не прибегая к синтезу новых веществ. Этим широко пользуются на практике. Важная задача при этом определить оптимальный состав смесей и условия их использования. В работе исследованы коллоидно-химические характеристики различных смесей синтамида-5 и неонола АФ 9-6 (рис. 1).

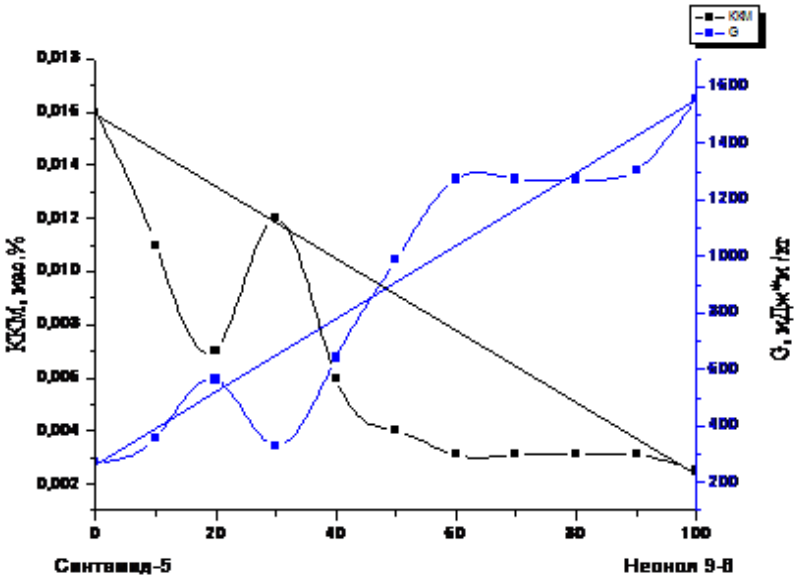


Рис.1 Зависимость критической концентрации мицеллообразования и поверхностной активности от состава смеси синтамида-5 и неонола АФ 9-6.

Как видно из рис. 1, наблюдается явления синергизма и антагонизма. Наибольшее отклонение от аддитивных значений наблюдается при соотношении 60:40 неонола АФ 9-6 и синтамида-5 соответственно.

Применение отечественного эко-связующего в текстильной печати пигментами

Маноли О.А., Прохорова А.А., Козлова О.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: ovk-56@mail.ru

Традиционно для печати пигментами по текстильным материалам используют композиции, включающие полимерное связующее, загуститель и вспомогательные препараты, которые отвечают за эффективность процесса нанесения пигментной композиции и осуществления условий закрепления пигментов на текстильном материале.

В течение последних лет в сфере производства и потребления текстильной продукции в экономически развитых странах наблюдается активное выдвижение требований на государственном и межгосударственном уровнях по защите окружающей среды и здоровья человека. В частности, ограничение использования опасных веществ, в том числе алкилфенолэтоксилатов в качестве смачивающих добавок и использования растворителей, классифицируемых как летучие органические соединения.

Цель работы заключается в обосновании эффективности применения отечественных полимерных связующих нового поколения, в том числе новых, освобожденных от алкилфенолэтоксилатов (APEO-free), в пигментной печати; в выявлении закономерностей фиксации пигментов на текстильных материалах в присутствии новых полимеров отечественного производства; оценке влияния сшивающих добавок на качественные показатели печати по тканям различного волокнистого состава.

Оценена эффективность применения нового отечественного эко-связующего фирмы ООО «Империон» - ЭМ-37э; выявлены закономерности фиксации пигментов на текстильных материалах в присутствии нового полимера и сшивающих отечественных препаратов. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что во многих случаях интенсивности окрасок даже выше, чем у импортной композиции. Показатели, характеризующие мягкость грифа и прочности окрасок к трению, не уступают по величинам импортным. Гриф ткани хороший. По цветовым характеристикам отмечена высокая чистота получаемых окрасок и незначительные изменения цветового тона (в пределах минимальных различий в цвете - ΔE не превышает 1,5 – 2 ед. LAB), что подтверждает хорошую совместимость нового связующего с другими компонентами печатного состава.

Полученные результаты могут быть использованы при выдаче рекомендаций для промышленного освоения технологии пигментной печати с использованием нового отечественного эко-связующего, а сам препарат ЭМ-37э может конкурировать с известным зарубежным аналогом биндером 83 (компании ARCHROMA).

Размерные характеристики наночастиц серебра, стабилизированных химотрипсином

Митусова К.А.[1], Плющенко А.В.[1,2], Боровикова Л.Н.[2], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: mitusova.kseniya@mail.ru

Уникальные физико-химические, оптические и биологические свойства наночастиц серебра (Ag) обусловливают обширные области их применения: в спектроскопии, химическом катализе, электронике и медицине. Использование биополимеров, в частности ферментов, в качестве стабилизаторов наночастиц Ag позволяет создавать органо-неорганические нанокомпозитыы, обладающие полифункциональной биологической активностью [1, 2].

Цель работы – исследование размерных характеристик наночастиц серебра (Ag), стабилизированных протеолитическим ферментом химотрипсином (ХТ).

Стабилизация наночастиц Ag осуществлялась путем введения ХТ в реакцию восстановления азотнокислого серебра боргидридом натрия с образованием коллоидного Ag. Реакция проводилась в водной среде при атмосферном давлении и температуре 4^0С при 24-х кратном избытке количества восстановителя. Величины концентраций Ag (C_{Ag}) и ХТ (C_{XT}) составляли 0.005 масс. % и 0.1 масс. %., соответственно.

В работе [2] было показано, что при проведении реакции синтеза наночастиц Ag в присутствии ХТ, образовывались частицы диаметром до 5 нм. В данной работе для получения более крупных наночастиц Ag ХТ добавляли в реакционную среду через 1 час после начала реакции синтеза. Размерные характеристики полученных наночастиц Ag были исследованы методом просвечивающей электронной спектроскопии. Наночастицы Ag, стабилизированные ХТ, представляли собой квазисферические частицы, равномерно распределенные по поверхности подложки. Распределение наночастиц по размерам, рассчитанное на основе полученных микрофотографий, подчинялось логарифмически нормальной зависимости.

Диаметр наночастиц Ag, полученных при введении ХТ в реакционную среду через 1 час после начала реакции синтеза, изменялся от ~ 2 до ~ 40 нм, среднее значение диаметра наночастиц составляло ~ 8 нм.

Список литературы

[1] Писарев О.А., Титова А.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Ворошилова Т.М, Панарин Е.Ф. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 3. С. 790-793.

[2] Плющенко А.В., Митусова К. А., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Писарев О.А. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. №2. С. 234-239.

Получение и аттестация BIMEVOX и композитов на их основе

Мокрушина А.Г., Емельянова Ю.В.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
E-mail: angelina-mokrushina@yandex.ru

Композитные твердые электролиты – особый класс твердофазных гетерогенных материалов, обладающих высокой ионной проводимостью, что в сочетании с возможностью варьирования в широких пределах других физико-химических свойств, делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах. Замещенные ванадаты висмута представляют интерес для создания композитных материалов, так как имеют достаточно высокие значения общей электропроводности при умеренных температурах (порядка 10^{-3} См/см при 773 К), а также практически полное отсутствие электронной и доминирование кислородно-ионной составляющей проводимости.

Образцы семейства BIMEVOX с общими формулами $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-\delta}$ (BIFEVOX) и $Bi_4V_{2-x}Nb_xO_{11-\delta}$ (BINBVOX), где x=0.3, 0.5 получены по стандартной керамической технологии. Аттестация образцов проведена при помощи РФА. BI(FE,NB)VOX кристаллизуются в тетрагональной установке с пространственной группой *I*4/*mmm*, т.е. отвечают высокотемпературной γ-модификации твердого раствора. Определены параметры элементарной ячейки соединений. Получение композитных материалов осуществляли путем механического смешения и дальнейшего отжига исходных компонентов в определенных массовых соотношениях. В качестве второго компонента композита выступали нанопорошки оксидов Fe_2O_3 и Bi_2O_3. Проведена проверка химической совместимости компонентов композита, показано, что оксид висмута частично достраивает решетку BIMEVOX. Путем высокотемпературного РФА исследована последовательность фазовых превращений в композитах (303 – 1073 К), рассчитана температурная зависимость ПЭЯ. Для оценки фазового и элементного состава композитов использован метод растровой электронной микроскопии с возможностью энергодисперсионного микроанализа. Для ряда композитов оценены фотокаталитические характеристики.

Электропроводность полученных материалов измерена в зависимости от термодинамических параметров среды методом импедансной спектроскопии: как функция температуры в диапазоне температур 800-200°С в режиме нагревания-охлаждения; при заданной активности кислорода в интервале температур $1098 \leq T, K \leq 973$ и парциальных давлениях кислорода $-5 \leq \lg(p(O2), атм.) \leq -0.68$. По данным импедансной спектроскопии построены температурные и барические зависимости общей проводимости образцов. Для всех исследованных составов наблюдается типичная прямолинейная аррениусовская зависимость проводимости от температуры, характерная для γ-модификации BIMEVOX.

Исследование возможности использования прямогонных дизельных топлив в качестве товарных продуктов

Багдасарян Н.С., Морозова Я.П., Богданов И.А.
Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: bogdanov_ilya@mail.ru

Дизельное топливо является основным топливом, используемым для грузовых автомобилей, железнодорожного транспорта, военной техники, автобусов и сельхозтехники. В настоящее время в регионах развивается малотоннажное производство, которое чаще всего предполагает использование прямогонных продуктов в качестве готового товарного топлива.

К эксплуатационным характеристикам дизельного топлива, производимого в России, предъявляются строгие требования, которые отражены в [1].

В ходе работы были определены основные нормируемые показатели качества дизельного топлива, и установлена возможность использования прямогонного дизельного топлива в качестве товарного продукта.

Результаты экспериментального определения свойств дизельного топлива согласно методам испытаний требуемым [1] представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты экспериментального определения свойств дизельного топлива

Образец дизельного топлива	Температура перегонки 50%,°С	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с	Плотность при 15 °С, кг/м^3	Содержание серы, мг/кг	ПТФ, °С
1	247	1,96	831,1	1700	-24
2	265	2,67	842,3	2420	-1
3	251	2,49	832,5	1710	-17

По результатам определения кинематической вязкости все образцы соответствуют требованиям, предъявляемым к маркам З и А. По плотности и фракционному составу 2 образец соответствует требованиям для марок Л, Е, З, а образцы 1 и 3 соответствуют требованиям для всех марок. Результаты определения содержания серы свидетельствуют о том, что только образцы 1 и 3 соответствуют предъявляемым требованиям. По результатам определения предельной температуры фильтруемости (ПТФ) 2 образец не соответствует предъявляемым требованиям, а образцы 1 и 3 соответствуют требованиям для марки Л и Е [1]. Таким образом, можно заключить, что не один из исследуемых образцов прямогонного дизельного топлива не может быть использован в качестве готового товарного продукта.

Список литературы

[1] ГОСТ 305-2013 – «Топливо дизельное. Технические условия» – Москва: Стандартинформ, 2014. С. 20.

Исследование свойств модифицированных композиций полиакриламида

Муравский А.А., Литосов Г.Э., Дворко И.М.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия.
E-mail: welsewol55@gmail.com

Полиакриламид широко применяется в различных областях техники в виде водных растворов. Переработка порошкообразного полиакриламида (ПАА) в изделия обычными методами практически невозможна из-за высокой температуры стеклования (около 200°С) и низкой температуры деструкции при нагревании (менее 100°С).

При термической деструкции полиакриламида изменяется ММ, происходит циклизация, дегидратация, образование нитрила и межмолекулярных сшивок [1].

Одним из направлений снижения температуры стеклования является использование пластификаторов, введение которых снижает межмолекулярное взаимодействие и увеличивают подвижность фрагментов полимерных цепей.

В данной работе в качестве пластификатора ПАА был использован сорбит. Выбор обоснован низкой температурой плавления модификатора (95°С), совместимостью с ПАА и наличием гидроксильных функциональных групп, способных к взаимодействию с функциональными группами исследуемого полимера. Образцы композиций для исследования готовили путем смешения и измельчения компонентов. Содержание сорбита составляло от 10 до 50 мас.ч. на 100 мас.ч. ПАА. Формование образцов композиций проводили в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой 15 мм в металлической форме при температуре 95°С в течении 45 мин. Термомеханические исследования свойств образцов проводили на консистометре Хепплера с нагрузкой 6 Н и скоростью нагрева 2 К/мин. Результаты определения температуры стеклования модифицированных образцов ПАА представлены в таблице.

Таблица 1. Влияние содержания модификатора на температуру стеклования ПАА.

Содержание сорбита, мас.ч.	10	15	20	25	30	50
Температура стеклования, °С	136	132	131	126	120	135

Анализ полученных результатов термомеханических испытаний свидетельствует, что введение сорбита снижает температуру стеклования ПАА, причем минимальное значение температуры стеклования получено при содержании пластификатора 30 мас.ч. на 100 мас.ч. ПАА.

Список литературы

[1] Байбурдов Т.А., Шиповская А.Б. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида // Саратов: ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского». 2004. С. 67.

Оценка целесообразности дифференциального распределения тепловых потоков по высоте ректификационной колонны

Непронов Д.В., Писаренко Ю.А., Семёнов И.П., Сычева О.И.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: nepronow@yandex.ru

Выбор термодинамически оптимального режима работы ректификационной колонны предполагает, в частности, оценку целесообразность дифференциального распределения вдоль нее тепловых потоков [1]. В данной работе в качестве критерия при определении оптимальных величин потоков тепла, которые требуется сообщить на тарелки исчерпывающей секции и изъять с тарелок укрепляющей секции, использована потеря эксергии, отражающая степень необратимости процесса [2]. Потерю эксергии $\Delta\psi$ вычисляют по формуле:

$$\Delta\psi = \sum\psi^{in} - \sum\psi^{out}, \quad (1)$$

где $\sum\psi^{in}$ – суммарная эксергия, входящих в колонну потоков тепла; $\sum\psi^{out}$ – суммарная эксергия потоков тепла, выходящих из колонны.

Оптимизация проведена на примере разделения смеси бензол–толуол в колонне с эффективностью 36 т. т., подачей питания на 18 тарелку, при условии, что качество продуктовых потоков закреплено.

Для минимизации потери эксергии в процессе ректификации, учитывая конденсатор и кипятильник, из укрепляющей секции колонны потребовалось отвести 1141,2 кВт и подвести к укрепляющей 1482,0 кВт теплоты. В результате оптимизации потеря эксергии снизилась на 7 % с 351,8 кВт до 328,6 кВт, а суммарные затраты тепла увеличились на 10 % с 1330,5 кВт до 1482,0 кВт. Несмотря на некоторое увеличение энергозатрат, дифференциальное распределение тепловых потоков вдоль колонны позволило использовать тепловую энергию более низкого потенциала, что, в конечном итоге, сократило экономические затраты на процесс ректификации.

Список литературы

[1] Fonyo Z. Thermodynamic analysis of rectification I. Reversible model of rectification // International Chemical Engineering. 1974. Vol.14. No.1. P. 18-27.
[2] Шаргут Я., Петела Р.. Эксергия, М.: "Энергия", 1968. С. 277.

Десульфуризация топлив методом первапорации

Нестерова В.П., Файков И.И., Пулялина А.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: veranesterova11897@gmail.com

Диоксид серы – один из самых опасных загрязнителей атмосферы. Он образуется при сжигании твердого и жидкого топлива, содержащего серу. Поэтому, ввиду загрязнения окружающей среды выхлопными и промышленными газами, содержащими диоксид серы, в настоящее время было принято решение снизить допустимые пределы содержания серы в топливе. Однако традиционные методы десульфуризации не справляются с поставленной задачей. Одним из альтернативных методов уменьшения уровня содержания серы в топливе является первапорация – мембранный метод разделения жидких сред. Первапорация не только улучшает качество топлива, но и значительно экономит потребляемую энергию при процессах очистки. Главное препятствие широкому внедрению данного метода является ограниченный ассортимент мембранного материала с высокой эффективностью. Целью данной работы стало исследование физико-химических и транспортных характеристик новых мембран на основе ароматических полиамидов (рис.1).

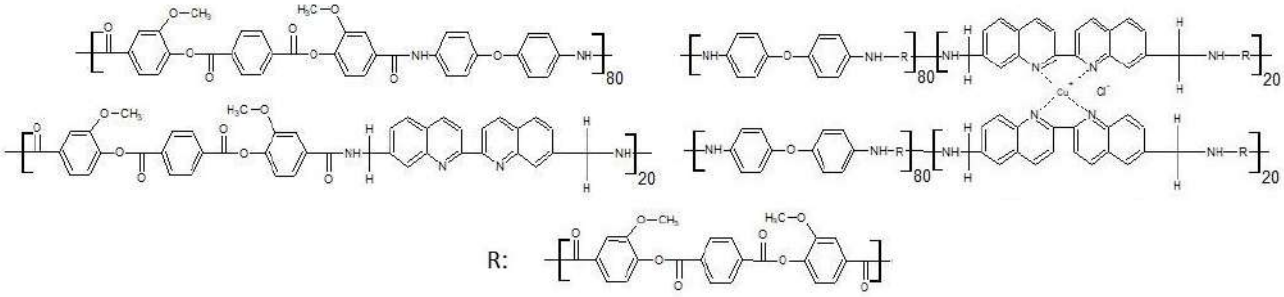


Рис. 1. Схемы полимеров

Термические свойства мембран оценили с помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для изучения структуры использовали сканирующую электронную микроскопию и оценивали долю свободного объема на основании данных по плотности. Для изучения массопереноса проведен сорбционный эксперимент для индивидуальных компонентов смеси и первапорационное разделение смеси н-гептан/тиофен. Установлено, что изучаемые мембраны селективны по отношению к тиофену. Данное исследование показало перспективность использования ароматический полиамидов для очистки н-гептана от серосодержащих примесей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01203. Также было использовано оборудование Ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета, а именно РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», Междисциплинарного РЦ по направления «Нанотехнологии».

Оптически прозрачное электропроводящее покрытие на основе наносетей платины

Низамеева Г.Р.[1], Низамеев И.Р.[1,2], Нефедьев Е.С.[1], Кадиров М.К.[1,2]
[1]*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*
[2]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
E-mail: guliya.riv@gmail.com

В настоящей работе демонстрируется разработка электропроводящего оптически прозрачного покрытия на основе ориентированных наносетей платины методом химического осаждения из жидкой фазы. В качестве формозадающего шаблона используется мицеллярный шаблон поверхностно-активного вещества цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ).

В качестве исходных реагентов используются платинохлористоводородная кислота и поверхностно-активное вещество - цетилтриметиламмоний бромид. Конечный продукт представляет собой оптически прозрачное электропроводящее покрытие на поверхности стекла. Морфология поверхности полученного покрытия была изучена методом атомно-силовой микроскопии. Исследования показали, что толщина покрытия, полученного на основе ориентированных нанополос платины 30-60 нм. Нанополосы платины являются ориентированным массивом параллельных металлических проводов с фиксированными размерными параметрами, которые могут целенаправленно варьироваться: период повторения и ширина проводов. Высота проводов колеблется в пределах 3-5 нм. Период повторения может варьироваться в диапазоне 130-230 нм, а ширина – 50-150 нм.

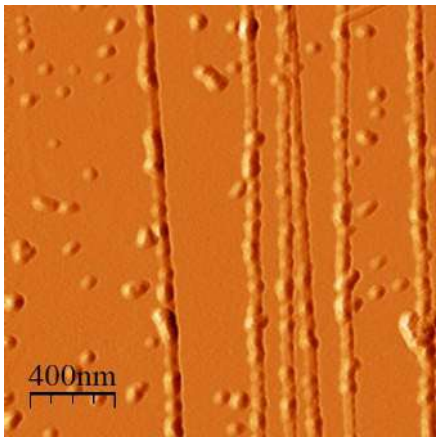


Рис. 1. АСМ изображение поверхности небольшого участка полученного покрытия

Данные электропроводности, которые были получены стандартным четырехзондовым методом, показали, что сопротивление полученного покрытия 400-500 Ом. То есть, электропроводимость разрабатываемого материала сравнима с мировыми аналогами. Исследования оптической прозрачности также дали результаты, которые сопоставимы с существующими аналогами. Оптическая прозрачность полученного покрытия в видимом диапазоне излучения 90%.

Планаризирующий слой на основе каликсарена для нанолитографии

Шнякин С.В.[1], Низамеев И.Р.[1,2], Князева И.Р.[2]
[1]*Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева, Казань, Россия*
[2]*ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия*
E-mail: irek.rash@gmail.com

В работе изучается разравнивающее покрытие на поверхности кремниевой подложки на основе каликсарена – каликс[4]резорцина, взятого в конформации «кресло» (Рис.1А). Цель работы – получить максимально гладкое покрытие на относительно неровной поверхности кремния.

Кремний уже на протяжении более полувека используется в роли подложки при создании микро- и наноэлеткронных устройств. Методы нанесения элементов электроники на кремний совершенствуются и модернизируются. Одним из достаточно новых и перспективных методов является наноимпринтинг. Важным этапом наноимпринтинга является планаризация поверхности целевой подложки, т.е. разравнивание неровностей за счет нанесения специального слоя – планаризирующего слоя.

Ровность нанесенного покрытия определялось по значению шероховатости. Шероховатость поверхности определялось по пику гистограммы АСМ изображений образцов (Рис. 1).

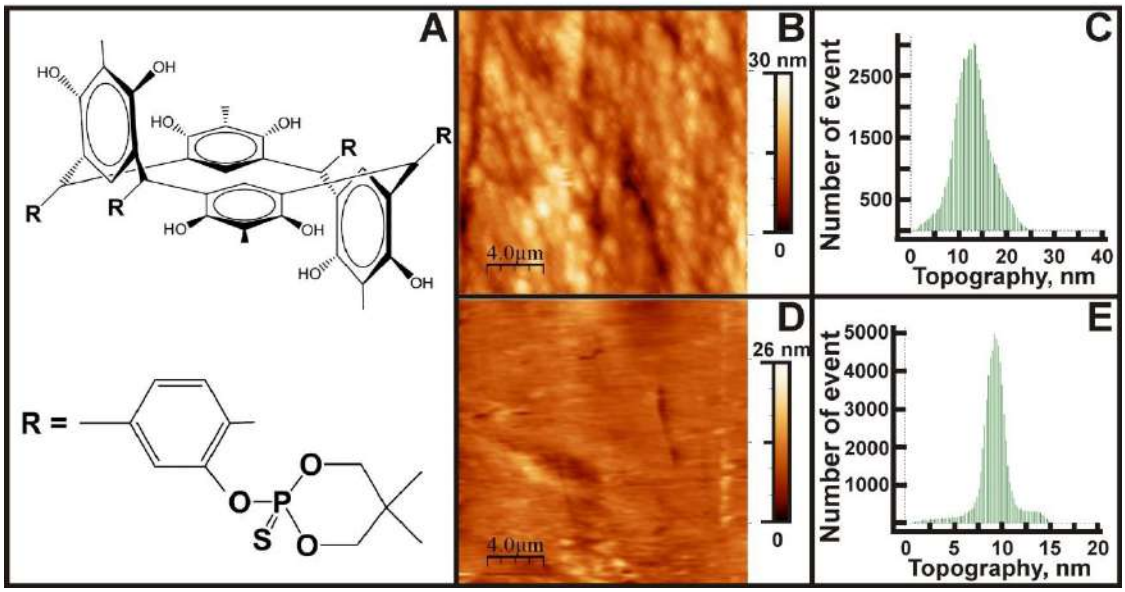


Рис. 1. Химическая формула каликсарена (A), АСМ изображение чистой кремниевой подложки (B) и соответствующая ей гистограмма (C), АСМ изображение кремниевой подложки, покрытой каликсареном (D) и соответствующая ей гистограмма (E)

В результате проведенной работы установлено, что шероховатость исходной поверхности кремния составляет 14 нм в области 20x20 мкм^2. После нанесения слоя каликс[4]резорцина поверхность становится более ровной: шероховатость составляет 9 нм в области 20x20 мкм^2.

Технология получения камуфлированных рисунков с учетом требований силовых структур

Новиков П.М., Зимнуров А.Р., Козлова О.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иванов, Россия
E-mail: ovk-56@mail.ru

Одним из путей решения проблем колорирования арамидсодержащих тканей – использование приемов переводной печати. Если способы печати пигментами возможны для любых тканей, то для параарамида, который сам по себе является плотным и предназначен для верхней рабочей или спецодежды, они не удовлетворяют всем требованиям качества получаемых материалов, т.к. повышается вероятность ухудшения грифа ткани и из-за большого количества полимерных связующих на ткани повышается ее горючесть. В этом случае прогрессивный метод колорирования сублимирующимися дисперсными красителями – переводная печать - более эффективен, особенно при создании рисунков «под камуфляж», т.к. позволяет получить отпечатки без дополнительных реактивов и токсичных интенсификаторов и при этом не ухудшить ценные эксплуатационные свойства параарамида.

Однако осуществить перевод дисперсного красителя в параарамидную ткань представляется возможным только после предварительной модификации ткани полимерными препаратами, которые легко проникают в межволоконное пространство и создают среду для диффузии и закрепления дисперсных красителей на волокнах.

При правильном научном подходе к выбору модификаторов и параметров процесса переводной печати достигаются положительные результаты печати.

Модификацию ткани проводили различными методами: распылением полимера, печатью загущенным полимером через сетчатый шаблон и путем ракельного нанесения полимера. Последний метод выбран как наиболее эффективный с точки зрения последующих обработок и получаемого результата переводной печати.

Оценена эффективность и целесообразность использования отечественных акриловых полимеров для модификации текстильных материалов любого волокнистого состава, в т.ч. из параарамидных волокон и смесей их с натуральными и искусственными волокнами.

Отработаны технологические параметры переводной печати, выявлены условия эффективного перевода дисперсного красителя на параарамидную ткань, обеспечивающие получение прочных и качественных рисунков. Показано, что для получения ИК-ремиссии на тканях с рисунком под «камуфляж», дополнительно в модифицирующую композицию должны быть введены специальные компоненты; причем концентрации этих добавок должны быть оптимальными и обеспечивающими не только требуемый эффект ремиссии, но и необходимые качественные показатели окрасок.

Изучение изменений состава и токсичности растворов, возникающих после контакта с гуминовыми кислотами

Оботурова М.Н., Абдухалилов О.М.
Вятский государственный университет, Киров, Россия
E-mail:ae954@lenta.ru

В последние десятилетия возрос интерес к созданию эффективных и экономичных сорбентов загрязняющих веществ (ЗВ) на основе гуминовых кислот (ГК). Цель настоящей работы: исследование возможности очистки воды от некоторых загрязнителей с помощью фильтра, модифицированного гуминовыми кислотами, выделенными из торфа.

Выделенные из торфа ГК, растирали, наносили втиранием на целлюлозный фильтр, далее через воронку с модифицированным фильтром пропускали воду с различными загрязнителями: поверхностно-активные вещества (ПАВ – 3,64 мг/дм^3), нефтепродукты (НП – 1,35 мг/дм^3), полиароматические углеводороды (ПАУ – $300 \cdot 10^{-5}$ мг/дм^3), соли кальция и магния (Ca^{2+} + Mg^{2+} – 500 мг/дм^3), ионы аммония (NH_4^+ – 0,31 мг/дм^3), ионы железа(III) (Fe^{3+} – 0,57 мг/дм^3). Воду «Ключ здоровья» с ЗВ объёмом 0,5 дм^3 пропускали через фильтр и определяли их концентрацию в фильтрате.

Модифицированный ГК фильтр в большей степени очищает воду от ПАУ – $(19{,}0\pm2{,}1)\cdot10^{-5}$ мг/дм^3, Fe^{3+} – 0,150±0,015 мг/дм^3, NH_4^+– 0,080±0,031 и ПАВ – 1,16±0,23 мг/дм^3, средняя степень очистки характерна для НП – 0,80±0,20 мг/дм^3, низкая в случае с жёсткостью воды – 400±60 мг/дм^3.

Для ракообразных *Daphnia magna* оказались нетоксичными пробы с Fe^{3+}, NH_4^+, ПАВ, как до, так и после фильтрования. К гибели приводит вода, имеющая повышенную жёсткость и НП (до фильтрования). После фильтрования вода не оказывает токсического действия на *Daphnia magna* [1].

Влияние фильтрации на токсичность растворов на тест-системе «Эколюм» [2]. Индекс токсичности до фильтрации ЗВ: ПАВ 19±6, НП 0, жесткость 12±4, NH_4^+ 0, Fe^{3+} 0, после уменьшилась концентрация ПАВ, увеличилась токсичность жесткости, НП и NH_4^+, Fe^{3+} осталась прежней.

Таким образом, ГК, сорбируют ПАУ, ПАВ, Fe^{3+}, NH_4^+ до 93,6; 68,1; 73,7 и 74,8 % соответственно, НП до 40,7%, жесткость уменьшается на 20,2%. Для приближения значений концентраций ЗВ после очистки к ПДК можно увеличить количество ГК или добавить дополнительный сорбент.

Список литературы

[1] ГОСТ Р 56236-2014 (ИСО 6341:2012) Вода. Определение токсичности по выживаемости пресноводных ракообразных *Daphnia magna* Straus.

[2] МР 01.021-07 Методика экспрессного определения интегральной химической токсичности питьевых, поверхностных, грунтовых, сточных и очищенных сточных вод с помощью бактериального теста «Эколюм». Методические рекомендации.

Сорбция и восстановление растворенного в воде кислорода нанокомпозитами Ag·КУ-23 и Ag·Lewatit K2620

Окушко А.И., Крысанов В.А.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: madam.anastasy2012@yandex.ru

Данное исследование посвящено изучению кинетических закономерностей сорбции молекулярного кислорода нанокомпозитами (НК) с учетом влияния содержания осажденного металла и структуры матрицы. В результате химического осаждения серебра были получены нанокомпозиты с различным содержанием металла. Кинетические исследования проводили для модельного процесса поглощения кислорода зернами НК в газометрической установке. Полученные зависимости степени поглощения кислорода от времени (рис. 1) выявили рост сорбции кислорода с увеличением содержания серебряных наночастиц в материале, однако, скорость протекания процесса немного выше на матрице Lewatit K2620, что связано с морфологией и емкостной характеристикой матрицы. Анализ свойств НК проводили методами дифрактометрии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что размеры частиц металла растут с повышением содержания серебра в НК, на матрице КУ-23 размеры частиц серебра выше.

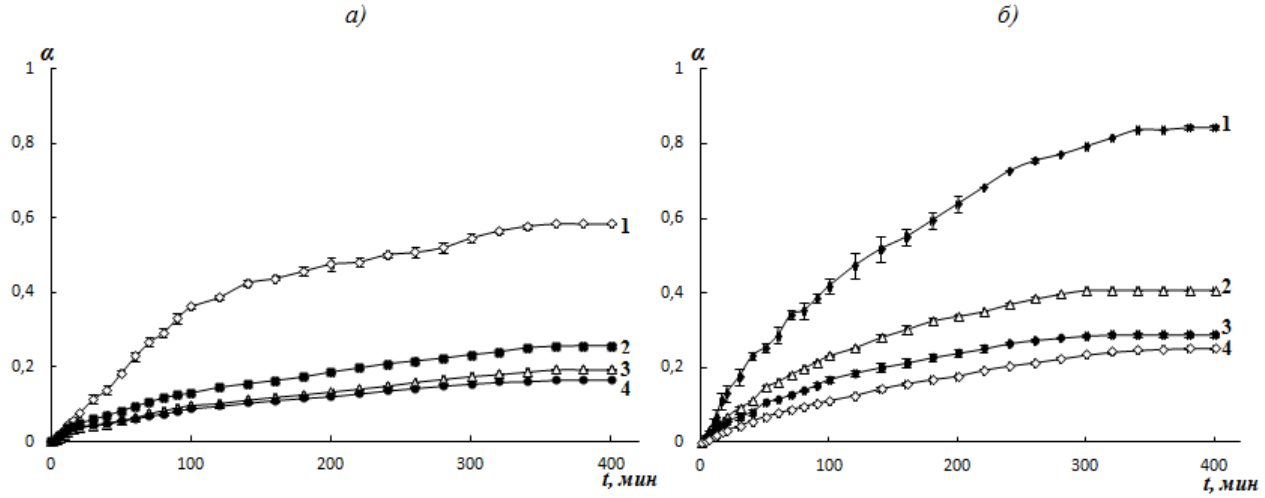


Рис. 1. Кинетические кривые для степени поглощения кислорода α НК Ag·КУ-23 с содержанием металла ε, мэкв/см^3: *1*- 0.65; *2* - 2.25; *3* - 3.20; *4* 4.45 (а) и НК Ag·Lewatit K2620 (б) с содержанием металла ε, мэкв/см^3: *1* - 0.75; *2* -1.95; *3* - 2.8; *4* - 3.63.

Скорость поглощения кислорода более высокая для Ag·Lewatit K2620 во всем диапазоне емкостей. Изучение структуры нанокомпозитов подтверждает предположение, что отмеченные ранее закономерности связаны с монопористостью матрицы Lewatit K2620, которая является более предпочтительной для практического применения.

Список литературы

[1] Кравченко Т.А., Нанокомпозиты металл-ионообменник, 2009, 391с.

Исследование физико-химических свойств и фракционного состава прямогонных дизельных топлив

Орлова А.М.
Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, Томск, Россия
E-mail:orlovaalina41@gmail.com

На сегодняшний день развивается малотоннажное производство дизельного топлива, которое основано на доведении качества прямогонных дизельных фракций до товарных продуктов на месте производства.

В качестве объекта исследования были выбраны 8 образцов прямогонного дизельного топлива (ДТ), полученные с малотоннажных производств, расположенных на нефтяных месторождениях Томской области. В ходе работы для исследуемых топлив были определены значения фракционного состава, плотности, вязкости и содержания серы.

Фракционный состав образцов ДТ определялся для 8 образцов ДТ. Согласно требованиям [1], образцы топлива №№ 2, 7 – не соответствуют требованиям ни для одной из марок, (для второго образца температура 50% и 95% об. не соответствует требованиям, температура 95% об. образца №7 превышает норму). Образцы топлива №№ 3, 4, 8 – по всем свойствам пригодны для производства арктического ДТ.

Так же в ходе работы для исследуемых топлив были определены содержание серы, плотность и вязкость. Образцы ДТ №№ 3, 4 ,6 удовлетворяют требованиям [2], предъявляемым к содержанию серы в дизельных топливах марок Л, Е, З, А, а образцы №№ 1,2,5,7,8 превышают допустимую норму и подлежат обессериванию. По вязкости все образцы соответствуют требованиям, предъявляемым для марок Л, Е, З, а образцы №№ 2, 4, 5, 8 соответствуют требованиям, предъявляемым для марки А.

Таким образом образцы топлива №№ 3,4 перспективны для производства зимнего и арктического типа топлива. Образцы №№1,5,8 подлежат первичному обессереванию и в дальнейшем могут быть использованы для производства марок А, Е. Образцы №№ 2,7 – не соответствуют требованиям ни для одной из марок.

Список литературы

[1] ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: http://docs.cntd.ru./document/1200005690, свободный. – Дата обращения: 25.09.2018 г.

[2] ГОСТ 32139-2013 «Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: http://docs.cntd.ru./document/1200108321, свободный. – Дата обращения: 25.09.2018 г.

Сорбент для очистки сточных вод на основе многотоннажных неорганических отходов

Палий И.А., Баян Е.М.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: paliyirina98@mail.ru

В настоящее время достаточно остро стоит проблема обеспечения населения чистой пресной водой. Поэтому очистка сточных вод промышленных предприятий от различных загрязнителей по-прежнему актуальна. Одними их серьезных канцерогенных загрязняющих веществ являются тяжелые металлы. Используемые на предприятиях методы очистки не всегда обеспечивают необходимое качество сточных вод, системы доочистки дорогостоящи.

На химическом факультете Южного федерального университета был разработан способ извлечения ионов металлов с использованием многотоннажных неорганических отходов водоподготовки [1-2]. Основой данного отхода являются нетоксичные карбонаты кальция и магния, а сам отход обладает рядом положительных для практического применения свойств: мелкодисперсный, однородный, радиационно безопасный. Однако, для обеспечения стабильности в его использовании рекомендуется провести его подготовку, заключающуюся в отборе определенной по размеру фракции и просушивании при комнатной температуре. Оптимальной в работе является фракция с размером частиц 0,25-0,5 мм, так как она составляет основную массу отхода и не пылит при работе. При исследовании обнаружена высокая эффективность реагента для осаждения ионов Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} и других металлов, а также найдены оптимальные условия их осаждения до уровня ПДК. За счёт применения данного отхода процесс очистки кислых растворов от ионов тяжелых металлов сопровождается медленной нейтрализацией. Процесс саморегулируется, так как pH насыщенного отходом раствора имеет слабощелочную среду, т.е. перещелачивание растворов исключено. Это особенно важно, так как pH является одним из нормативных показателей, предъявляемых к сточным водам. При изучении извлечения ионов металлов с использованием данного реагента установлено, что скорость осаждения металлов из растворов и расход сорбента сильно зависят от природы металла. Так, наиболее быстро и полно извлекаются ионы Fe^{3+}, а скорость и полнота осаждения Ni^{2+} самая низкая. Исходя из этого, можно селективно извлекать металлы из сточных вод. Таким образом, на основе многотоннажного неорганического отхода получен высокоэффективный сорбент для очистки сточных вод от ионов металлов.

Список литературы

[1] Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Баян Е.М. // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. № 10. С. 1648-1650.
[2] Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О., Толстоброва Е.В. // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. №1. С. 50-55.

Сферопластики - перспективные композиционные материалы

Петрова А.С., Паламарчук А.А.
Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия
E-mail: flashlight_on@mail.ru

Сферопластики - один из видов полимерных композиционных материалов, которые используются, прежде всего, в качестве заполнителя легких, жестких и прочных трехслойных конструкций, которые нашли широкое распространение в различных отраслях промышленности. Применение полых микросфер обусловлено их низкой плотностью, регулируемой прочностью на объемное сжатие и невысокой стоимостью.

Одной из разновидностей сферопластиков являются синтактные пенопласты, которые представляют собой композиционные материалы, где полые микросферы скреплены полимерным связующим [1]. Благодаря наличию лёгких, наполненных газом микросфер, они характеризуются низким коэффициентом теплопроводности и занимают важное место в теплоизоляционных конструкционных материалах. В данной научной работе использовалась эпоксидная смола марки ЭДП-30 и отвердитель ПЭПА (полиэтиленполиамин). В качестве наполнителя использовались полые фенолформальдегидные микросферы марки БВМ-02. При изготовлении варьировалось количество наполнителя от 5 до 15 массовых процентов. Соотношение эпоксидной смолы и отвердителя во всех случаях оставалась неизменным, и составляло 10:1 по массе. Опытные образцы представляли собой пластины размером 80*10*4 мм. Полученные образцы испытывались на ударную вязкость по ГОСТ 19109-2017 «Метод определения ударной вязкости по Изоду». По результатам испытаний наибольшая ударная вязкость была у композиции с содержанием микросфер 6 % по массе. Это согласуется с исследованиями других авторов [2] и объясняется оптимальным количеством наполнителя, которое не снижает механические свойства полученной композиции, но обеспечивает максимальное заполнение объёма смолы.

Таким образом, использование в составе сферопластиков полых фенолформальдегидных микросфер с различными физико-механическими характеристиками и содержанием открывает широкие возможности для варьирования их свойств с учетом требований, предъявляемых к материалу в зависимости от конструкторско-эксплуатационных параметров изделия.

Список литературы

[1] Чухланов В.Ю., Сысоев Э.П. Применение полых микросфер в кремнийорганических синтактных пенопластах // Стекло и керамика. 2000. № 2. С. 11-12.

[2] Чухланов В.Ю., Дуденкова Л.А., Акчурина И.С. Термическая деструкция синтактных пенопластов с полиорганосилоксановым связующим // Пластические массы. 1999. № 12. С. 26–27.

Кремнийорганические синтактные пенопласты

Петрова А.С., Паламарчук А.А.
Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия
E-mail: flashlight_on@mail.ru

В настоящее время широкое применение во всех отраслях промышленности находят кремнийорганические композиционные материалы. Они обладают рядом ценных свойств: высокая термостойкость, морозостойкость и светостойкостью. Кремнийорганические материалы применяются различного назначения: защитные, терморегулирующие, электроизоляционные с длительной термостойкостью от 200 до 700 °С. Синтактные материалы на основе кремнийорганического полимера и полых микросфер являются перспективными материалами для различных отраслей промышленности, благодаря легкости, высоким физико-механическим и теплофизическим характеристикам [2].

Одной из разновидностей синтактных материалов являются синтактные пенопласты, которые представляют собой композиционные материалы, где полые микросферы скреплены полимерным связующим. Благодаря наличию лёгких, наполненных газом микросфер, они характеризуются низким коэффициентом теплопроводности и занимают важное место в теплоизоляционных конструкционных материалах. Применение полых микросфер обусловлено их низкой плотностью, регулируемой прочностью на объемное сжатие и невысокой стоимостью.

В данной научной работе использовалась кремнийорганическая смола марки 139-297 по ТУ 6-02-01-026-90. В качестве наполнителя использовались полые фенолформальдегидные микросферы марки БВМ-02. При изготовлении варьировалось количество наполнителя от 2 до 15 массовых процентов. Опытные образцы представляли собой пластины размером 80*10*4 мм. Полученные образцы испытывались на ударную вязкость по ГОСТ 19109-2017 «Метод определения ударной вязкости по Изоду». По результатам испытаний наибольшая ударная вязкость была у композиции с содержанием микросфер 4% по массе. Это согласуется с исследованиями других авторов [1] и объясняется оптимальным количеством наполнителя, которое не снижает механические свойства полученной композиции, но обеспечивает максимальное заполнение объёма смолы.

Список литературы

[1] Чухланов В.Ю., Сысоев Э.П. Применение полых микросфер в кремнийорганических синтактных пенопластах // Стекло и керамика. 2000. № 2. С. 11-12.

[2] Чухланов В.Ю., Дуденкова Л.А., Акчурина И.С. Термическая деструкция синтактных пенопластов с полиорганосилоксановым связующим // Пластические массы. 1999. № 12. С. 26–27.

Минералоподобные соединения как матрицы для воспроизводимого кодируемого синтеза линейных пептидов

Петров С.С., Буланов Е.Н., Крашенинникова О.В., Князев А.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sergeypetrov1811@gmail.com

Существует ряд теорий, объясняющих происхождение генетического кода, большинство из которых предполагает, что данной событие является достаточно поздним этапом биогенеза. Существует модель Н.Е. Скобликова и А.А. Зимина о абиогенном происхождении органических молекул, которая утверждает, что подобные явления могли происходить внутри структурных микропространств минералов на более ранних этапах эволюции. Особое расположение пустот в структуре и наличие определенных химических групп в составе минерала обеспечивает не только локальной, закрытой от внешнего воздействия «сборки» молекул, но и кодирует определенную последовательность структурных единиц (например, в случае ДНК – нуклеиновых кислот. Данный механизм мог реализовываться на ранних стадиях эволюции планеты, т.к. для этого необходимы были в первую очередь фосфатные минералы и воздействие внешних экстремальных условий, возникающих при извержении вулкана. Минералы в данном случае выступают не только как матрицы, кодирующие определенные последовательности строительных блоков и предоставляющие пространство для полимеризации органических молекул, но и как источник энергетического субстрата (т.н. неорганические фосфатные минеральные топлива). В основе данной модели лежат работы зарубежных авторов, утверждающих, что спектр аминокислот на этапе возникновения жизни несколько отличался от нынешнего, а в качестве мономеров для их образования использовались те вещества, что могли образоваться в эксперименте с искровым разрядом – одним из главных подходов при моделировании возникновения биомолекул. Однако в отличие от существующих моделей абиогенного происхождения органических молекул, в рассматриваемом подходе внимание обращено на внутреннюю кристаллическую структуру минерала, а не на его поверхность, т.к. только при «сборке» биомолекул внутри каналом определенной геометрии и химического состава стенок возможно четкое кодирование последовательности блоков. Для экспериментальной проверки теории с помощью кристаллохимического моделирования было установлено, что оптимальными параметрами структуры обладают соединения, относящиеся к классам апатита, витлокита и мериллита. В настоящее время получены поликристаллические образцы соединений $Ca_5(PO_4)_3OH$, $Ca_9(Mg,Fe)(PO_4)_6HPO_4$ и $Ca_9NaMg(PO_4)_7$ и ведутся разработки основных механизмов модифицирования поверхности синтезированных минералоподобных соединений т.н. нуклеобазами для дальнейшего осуществления процесса воспроизводимого кодируемого синтеза линейных пептидов.

Полусухая десульфуризация дымовых газов

Плашихин С.В., Пилипец И.В.
Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского, Киев, Украина
E-mail: plashihin@rambler.ru

Рис. 1. Установка очистки дымовых газов от SO_2 золы. 1 - входной патрубок в первую ступень очистки; 2 - первая ступень очистки - реактор (двухканальный двухуровневый центробежный фильтр); 3, 4 - вторая ступень очистки (шестиканальный одноуровневый центробежный фильтр).

Установки, работающие по полусухому способу десульфуризации дымовых газов, включают реактор, выполненный в виде распылительной сушилки, в который подаются горячие дымовые газы и тонкораспыленная водная суспензия извести.

Нами была разработана новая система очистки дымовых газов от SO_2 в основе которой лежит NID технология. Общий вид системы очистки представлен на рис. 1.

В результате проведенных лабораторных исследований были получены следующие зависимости (рис. 2. и рис. 3).

Из рис. 2 видно, что начиная с коэффициента избытка извести 2 эффективность связывания диоксида серы не изменяется при увеличении расхода извести. Анализируя зависимость, представленную на рис. 3, можно сделать вывод, что с увеличением эффективности связывания диоксида серы уменьшается концентрация диоксида серы после системы десульфуризации.

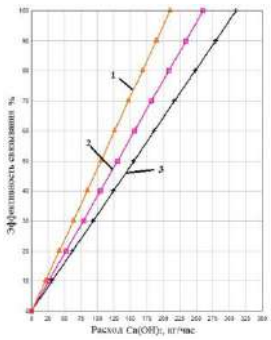


Рис. 2. Зависимость эффективности связывания диоксида серы от расходов извести
1 - коэффициент избытка извести = 2;
2 - коэффициент избытка извести = 2,5;
3 - коэффициент избытка извести = 3

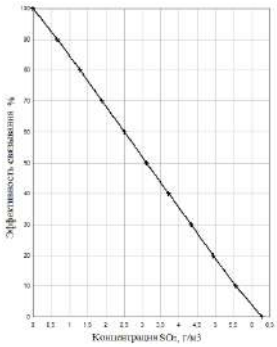


Рис. 3. Зависимость эффективности связывания диоксида серы от концентрации диоксида серы после системы десульфуризации

Список литературы

[1] Kolar J. Veirjahrige Betriebserfahrungen mit der atypischen Abgasreinigunsangsanlage des Heizkraftwerks Sandrenth der EWAB//VGB Kraftwerkstechn. 1994. V.71, № 10. P. 934 - 944

[2] Лукашевич В. С. Установки для очистки дымовых газов от SO_2 и NO_x // Энергетическое строительство за рубежом. 1987. № 3. С. 13 - 22

Размерные характеристики наночастиц селена, стабилизированных химотрипсином

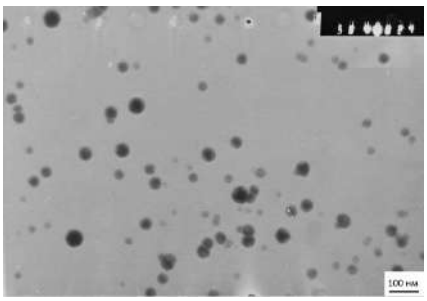
Плющенко А.В.[1,2], Митусова К.А.[1], Боровикова Л.Н.[2], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: anutta999@mail.ru

Наночастицы селена (Se) благодаря своим антиоксидантным и противоопухолевым свойствам представляют интерес для биотехнологии и медицины. Однако, ввиду своей гидрофобности наночастицы Se склонны к агрегации в водной среде. Использование биополимеров, в частности ферментов, в качестве стабилизаторов наночастиц Se позволяет создавать органо-неорганические нанокомпозиты, обладающие полифункциональной биологической активностью [1].

Цель работы – исследование размерных характеристик наночастиц селена (Se), стабилизированных протеолитическим ферментом химотрипсином (ХТ).

Синтез наночастиц Se осуществлялся посредством реакции восстановления селенистой кислоты аскорбиновой кислотой в водной среде в присутствии ХТ в качестве стабилизатора при 20^0С и атмосферном давлении. Концентрации Se и ХТ составляли 0.01 масс. %.

Размерные характеристики полученных наночастиц были оценены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Наночастицы Se, стабилизированные ХТ, представляли собой сферические частицы, изолированные друг от друга (рис. 1а). На рис. 1б представлена гистограмма распределения наночастиц Se по размерам, полученная в результате обработки снимка ПЭМ в программе ImageJ 1.51j8.

а) 

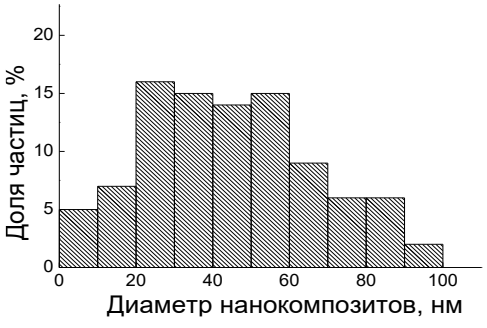
б) 

Рис. 1. ПЭМ изображение наночастиц Se, стабилизированных ХТ, (а) и гистограмма их распределения по размерам, полученная в результате обработки снимка ПЭМ (б).

Диаметр полученных наночастиц Se, стабилизированных ХТ, изменялся от ~ 5 до ~ 91 нм. Среднее значение диаметра наночастиц составляло ~ 45 нм.

Список литературы

[1] Плющенко А.В., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. Протеолитическая активность химотрипсина, иммобилизованного на наночастицах селена // Прикладная биохимия и микробиология. 2018. Т. 54. №4. С. 362-365.

Придание дублированным текстильным материалам паропроницаемых свойств

Полушин Е.Г., Ширманова В.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: ovk-56@mail.ru

В зависимости от способов получения дублированных тканей и от составов, используемых для склеивания материалов, возможно получение композитов с заданными свойствами. При этом можно получить либо только полное соединение поверхности между тканями, либо более сложный многофункциональный материал с «дышащим» эффектом мембранных тканей. Достижение этой цели, лежит в переходе к более сложному слоистому композиционному текстильному материалу.

Ранее было отмечено, что мембрана представляет собой многослойную ткань, включающую полимерный слой, не пропускающий воду снаружи, но позволяющий испаряться влаге, образующуюся внутри, т.е. приобретает «дышащий» эффект.

В связи с этим интерес представляет изучение водо- и паропроницаемых свойств получаемых дублированных текстильных материалов.

Изучены свойства паропроницаемости полученных дублированных материалов. Это свойство дает возможность материалу пропускать или задерживать водяной пар. В индустрии производства одежды и снаряжения для активного отдыха, важное значение имеет высокая способность материала к транспорту водяного пара. Чем она выше, тем лучше, т.к. это позволяет избежать пользователю перегрева и при этом оставаться сухим. [38]

Оценка паропроницаемых свойств проводилась в соответствии с японской методикой **MVTR** (*«moisture vapor transmission rate» или «скорость прохождения водяного пара»*). Проведен анализ влияния вводимых в полимерный субстрат минеральных наполнителей, которые являются известными сорбентами, на показатель паропроницаемости. В настоящей работе был использован порошок графена с размером частиц 0,09мм. Используя различное количество вводимого сорбента в полимерную матрицу, можно изменять в сторону увеличения показатель паропроницаемости, что позволит прогнозировать заранее требуемые свойства материалов. С помощью микроскопического анализа наблюдали за изменением пористости в зависимости от количества минеральных добавок в полимерную склеивающую матрицу. Показано, что при введении в полимерную матрицу минерального наполнителя (графена) в количестве от 0,3 до 0,6% паропроницаемость дублированного материала повышается с 200 до 1200 г/м^2.

Работа выполнена под руководством к.т.н., доцента Козловой О.В.

Кинетика выпаривания насыщенных сульфатных растворов

Полякова К.В., Чебанова О.Т., Федорова О.В., Казаков В.Г.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kseni915@gmail.com

При выпаривании насыщенных сульфатных растворов основной проблемой является интенсивное образование накипи на теплообменных поверхностях, транспортирующих и циркуляционных трубах.

Для решения этой проблемы нами испытан кремнийорганический полимер (КОП) удовлетворительно проявивший себя при выпаривании насыщенных содощелочных растворах черного щелока.

В опытах использовались модельные синтетические растворы насыщенного сульфата натрия с введением кремнийорганического ингибитора образования накипи и без него. На рис. 1 показана зависимость выпаренной воды во времени. Можно заметить, что в начальный период времени характер кривых одинаков. В первый период времени выпаривание раствора имеет тенденцию к росту производительности по выпаренной воде. На этом этапе формируются условия выпаривания - при нагреве раствора растет температура, из-за чего раствор переходит в ненасыщенное состояние. Под воздействием подводимого теплового потока начинается процесс выпаривания, раствор становится пересыщенным и выделяется сульфат натрия. Переходный процесс заканчивается в растворе за два часа и далее практически сразу наблюдается падение производительности выпаривания во времени. Это свидетельствует об интенсивной кристаллизации накипи на теплообменной поверхности при выпаривании модельного синтетического раствора без введения ингибитора накипеобразования.

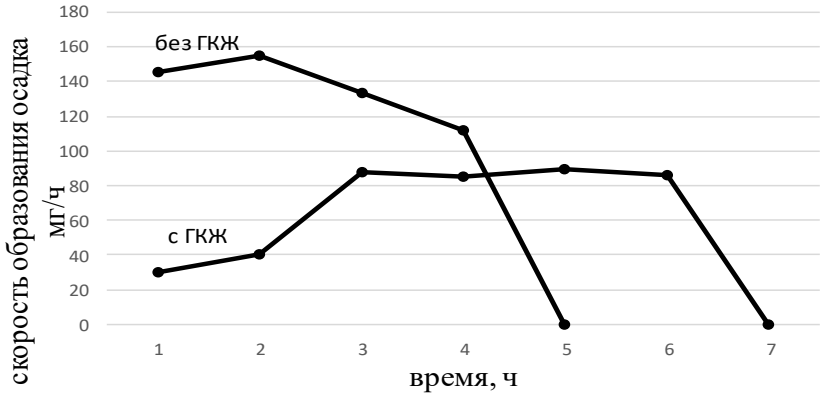


Рис. 1. Кинетика изменения производительности выпаривания во времени.

С введением в раствор ингибитора накипеобразования формирование процесса устойчивого выпаривания заканчивается за 3 часа и далее

производительность выпаривания не меняется во времени до полного испарения воды в выпариваемом растворе.

Таким образом, в эксперименте установлено, что в присутствии ингибитора образования накипи процесс выпаривания можно вести в длительном режиме без образования накипи. Установленный факт также подтверждается визуальным осмотром. Выпарная чашка при выпаривании раствора без ингибитора образования накипи была покрыта коркой сульфата натрия с высокой работой адгезии к поверхности. В выпарной чашке, где раствор выпаривался с ингибитором накипеобразования, наблюдался легкий налет белой накипи, имеющий слабое сцепление с поверхностью чашки.

Список литературы

[1] Субботина К.О., Федорова О.В., Казаков В.Г. Исследование влияния кремнийорганического полимера на образовании накипи // XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков. 2017. С. 539-540.

[2] Субботина К.О., Федорова О.В., Казаков В.Г. Ингибитор накипеобразования // Материалы научно-практической конференции студентов и аспирантов «Современные задачи промышленных технологий в теплоэнергетическом и лесопромышленном комплексах» Спб. 2016 г. С. 14.

[3] Семенова, И.В. // Коррозия и защита от коррозии. Под ред. Семеновой И.В. М.: физматлит, 2002. 23 с.

[4] Сюгаев А.В. и др. // Коррозия: защита, материалы. 2007. № 1. С.2-15.

Способы повышения активности талового масла

Прманова Ж.К., Демьянцева Е.Ю., Трегелева Л.Р., Андранович О.С.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: demyantseva@mail.ru

Получаемое в процессе варки древесины сульфатное мыло и при дальнейшей переработке талловое масло имеют ограниченные направления использования. Переработка таллового масла традиционными способами ректификации или дистилляции не приводит к положительным результатам из-за пекообразования при высоких температурах компонентов высших жирных кислот и нейтральных веществ. Предложенные варианты извлечения нейтральных веществ из сульфатного мыла достаточно затратны, а извлеченные нейтральные вещества требуют разработки технологий по получению ценных продуктов [1,2].

Одним из путей комплексного и эффективного использования таллового масла – это возможность его применения в качестве вспомогательного реагента для делигнификации древесины. Компоненты таллового масла обладают поверхностно-активными свойствами и их используют для получения неионогенных моющих веществ, обладающих низкой способностью к пенообразованию.

В работе предлагается возможность модификации таллового масла синтетическими поверхностно-активными веществами отечественного производства с целью повышения эффективности их использования для делигнификации древесины. Были исследованы коллоидно-химические свойства водно-щелочных растворов бинарных смесей сырового таллового масла хвойной древесины производства Братского ЦБК АО Группа «Илим» и неионогенного поверхностно-активного вещества отечественного производства синтамида -5. Получены синергетические смеси изученных веществ, обладающих наилучшей поверхностной активностью и мицеллообразующей способностью. Определены оптимальные условия для их использования в качестве вспомогательных веществ для делигнификации древесины.

Список литературы

[1] Сайт международного информационно-технического журнала для профессионалов «Оборудование. Инструмент». Серия «Деревообработка» [Электронный ресурс]. http://www.informdom.com/derevoobrabotka/2014/1/bio-refaining-proryvnaya-tehnologiya-pererabotki-drevesiny.html

[2] Царев Г.И., Некрасова В.Б. Побочные продукты производства сульфатной целлюлозы и их использование при получении древесных плит: Обзор. информ // М.: ВНИПИЭИлеспром, 1985. 40 с.

Моделирование материального баланса в ректификационной колонне с учетом продольной диффузии

Голованчиков А.Б., Прохоренко Н.А.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: natasha292009@yandex.ru

Аналитически выведены уравнения рабочих линий укрепляющей и исчерпывающей частей ректификационной колонны с учетом продольной диффузии, которые при числе Пекле продольной.

Продольная диффузия уменьшает локальные и средние движущие силы процессов массопередачи в обеих частях ректификационной колонны за счет скачка концентраций на входе по паровой и жидкой фазам, а также приводит к переходу от линейных уравнений рабочих линий к нелинейным. При критических значениях чисел Пекле по паровой Pe_x фазам точки K, F и D рабочих линий (рис. 1.) ложатся на равновесную линию 1, то есть рабочие линии 3а и 3б пересекают равновесную, что теоретически увеличивает высоту колонны до бесконечности. В общем случае учет продольной диффузии может потребовать увеличения флегмового числа по сравнению с типовым расчётом и привести к увеличению диаметра и высоты обеих частей ректификационной колонны.

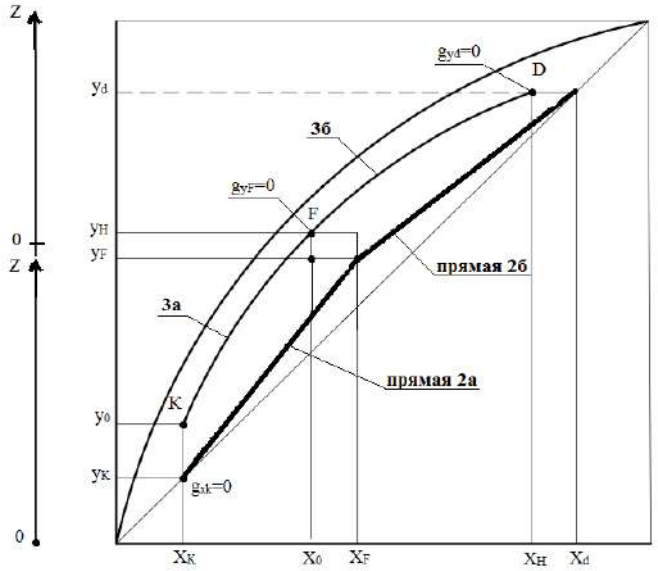


Рис. 1. Равновесная (1) и рабочие линии: типовые без учёта продольной диффузии для исчерпывающей (2а) и укрепляющей (2б) частей колонны; с учётом продольной диффузии в обеих фазах для исчерпывающей (3а) и укрепляющей (3б) частей колонны/

Список литературы

[1] Голованчиков А.Б., Прохоренко Н.А. Расчёт дисперсии воспроизводимости в отсутствии параллельных опытов // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2016. №11(190). С. 13-16.

Хлопчатобумажные ткани с полировальными свойствами

Прохорова А.А., Орлов В.С., Козлова О.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: ovk-56@mail.ru

Безупречного внешнего вида поверхности изделий из драгоценных камней и металла можно добиться путем полирования их поверхностей, для чего применяют тканевые полировочные круги в основном зарубежного производства.

Самые распространенные полировальные круги, так называемые «муслиновые», производятся иностранными фирмами. Их состав включает текстильную подложку, на которую нанесен абразивный слой. Качество последнего определяет и более длительное использование кругов, и эффективность полирования изделий.

Целью настоящей работы является создание технологии получения текстильных материалов с полировальными свойствами с помощью отечественных текстильных материалов и полимеров.

Задачей исследования является правильный выбор абразивного материала, который прочно, и в то же время доступно для извлечения, должен находиться на материале. Этому способствует применение полимерного связующего, которое должно обеспечивать прочное закрепление абразивного наполнителя, подкрашивающего пигмента (как правило желтого цвета) и мягкий гриф.

Установлена зависимость указанных выше свойств от природы и характеристик применяемого полимера. При этом наибольшее предпочтение нами отдано акриловым сополимерам, как способствующим получению прочных, мягких, легко драпируемых материалов.

В качестве абразивного наполнителя нами использована серия минеральных наполнителей – глины, кварц, каолин и др. с различной степенью дисперсности. Показано, что все наполнители хорошо встраиваются в структуру полимера и равномерно распределяются по поверхности материалов.

Выбраны объекты исследования: суровая ткань перкаль с плотной структурой, полотняным переплетением с поверхностной плотностью около 100 г/кг; каолиновая паста и кварцевый песок с высокой степенью дисперсности и пигмент желтый. Загущенный состав на основе указанных компонентов и акрилового связующего ракельным способом наносили на ткань, сушили и фиксировали при 160ºС.

Полученные результаты близки к требуемым по техническим условиям использования, дешевы и в настоящий момент являются предметом испытаний.

Противокоррозионные водно-дисперсионные материалы, наполненные керновыми пигментами с оболочкой из полианилина

Пугачева Т.А., Курбатов В.Г.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
E-mail: sinichka.71@yandex.ru

Одним из наиболее эффективных методов защиты от коррозии является нанесение на металлические поверхности лакокрасочных покрытий. Было показано [1-2], что керновые пигменты с оболочкой из полианилина (ПАНи) показывают активное противокоррозионное действие. При этом использование в качестве ядра наполнителей чешуйчатой и пластинчатой формы, позволит обеспечить в покрытии еще и пассивную защиту, за счет барьерного эффекта. Перспективным является получение защитных материалов на основе пленкообразующих систем, не содержащих летучих органических соединений, например водных дисперсий (мет)акриловых сополимеров.

Для пигментирования была выбрана водная дисперсия метакриловго сополимера метилметакрилата : бутилметакрилата : метакриловой кислоты : монометакрилата этиленгликоля и керновые пигменты с ядром из каолина и талька с оболочкой из допированного и недопированного ПАНи. В качестве допирующего агента полианилина использовали серную кислоту.

Определены реологические характеристики наполненных керновыми пигментами водных дисперсий сополимеров. Показано, что вязкости материала, содержащего керновые пигменты с оболочкой из недопированного ПАНи в 2 раза выше. С помощью потенциодинамическиого метода было установлено, что увеличение содержания кернового пигмента приводит к росту тока коррозии стальных образцов под покрытием. Лучшие противокоррозионные свойства показывает керновый пигмент с оболочкой из недопированного ПАНи. Ток коррозии стальных образцов под покрытиями, содержащими керновые пигменты с оболочкой из недопированного ПАНи в 1,5 раза меньше, чем у аналогичных образцов с допированным ПАНи.

С увеличением содержания допированного ПАНи в дисперсии, импеданс покрытий снижается, однако следов коррозионного поражения на стальной подложке не было обнаружено. Вероятнее всего снижение импеданса в этих случаях обусловлено повышением проводимости сформированных покрытий. При наполнении водной дисперсии сополимера керновым пигментом с оболочкой из недопированного ПАНи наблюдается аналогичная тенденция. Это связано с возможностью допирования оболочки из ПАНи акриловым сополимером.

Список литературы

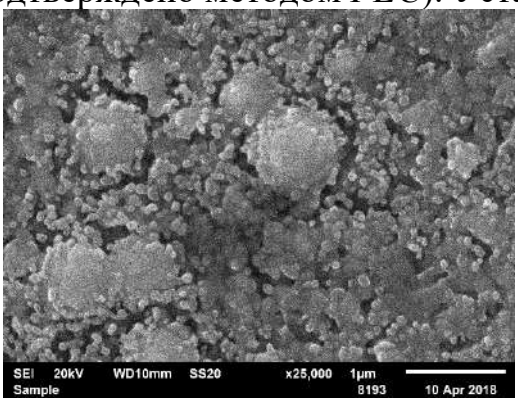
[1] Курбатов В.Г., Индейкин Е.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 204-209.
[2] Kawata K., Gan S.-N., Ang D., Sambasevam K., Phang S.-W., Kuramoto N. // Polymer composition. 2013. V. 34. P. 1884-1891.

Метод Spin Coating для получения пленок $CuBi_2O_4$

Хусурова Г.М.[1], Пузикова Д.С.[1,2], Дергачева М.Б.[1]
[1]*Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан*
[2]*Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан*
E-mail: gulinur_k@bk.ru

Широкое применение фотоэлектрохимических ячеек (*PEC*) для преобразования солнечного излучения и разложения воды с целью получения «солнечного» водорода требует эффективных, стабильных и относительно низкозатратных фотоэлектродных материалов. Одним из недавно обнаруженных фотокатодных материалов является $CuBi_2O_4$.

Целью данной работы было получение тонкопленочных образцов $CuBi_2O_4$ и изучение их свойств для дальнейшего применения в PEC. Осаждение пленок осуществлялось методом *Spin Coating* с использованием кислых растворов, содержащих соли меди и висмута. Для получения более плотного покрытия за счет увеличения вязкости раствора в раствор также добавляли полиэтиленгликоль-2000 (PEG). Пленки были подвержены отжигу при температуре 600 ˚С. Результаты исследований (*XRD diagrams*) всех образцов показывают, что полученные тонкие пленки имеют структуру кусашиита, которая соответствует соединению $CuBi_2O_4$. Микрофотографии (рис. 1, *SEM*), и топографические изображения (*AFM*) позволяют сделать вывод, что добавление в раствор PEG способствует упорядочиванию структуры поверхности, что в свою очередь положительно сказывается на фотоэлектрохимических свойствах (подтверждено методом *PEC*). Установлен *p*-тип проводимости.



а

б

Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленок $CuBi_2O_4$ осажденных из раствора а) без содержания PEG-2000; б) с содержанием PEG-2000

Новый фотокатодный материал $CuBi_2O_4$, полученный дешевым низкотемпературным методом *Spin Coating* рекомендуется для использования в фотоэлектрохимических процессах.

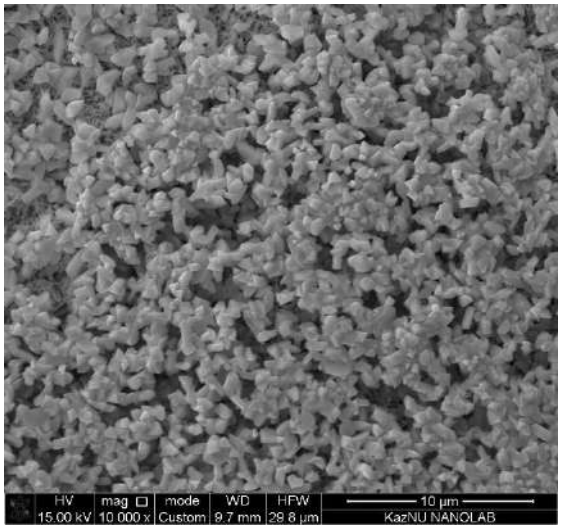
Работа выполнена при поддержке МОН РК, проект AP 05130392

Двухстадийный метод получения тонких пленок на основе сложнооксидной системы медь-висмут

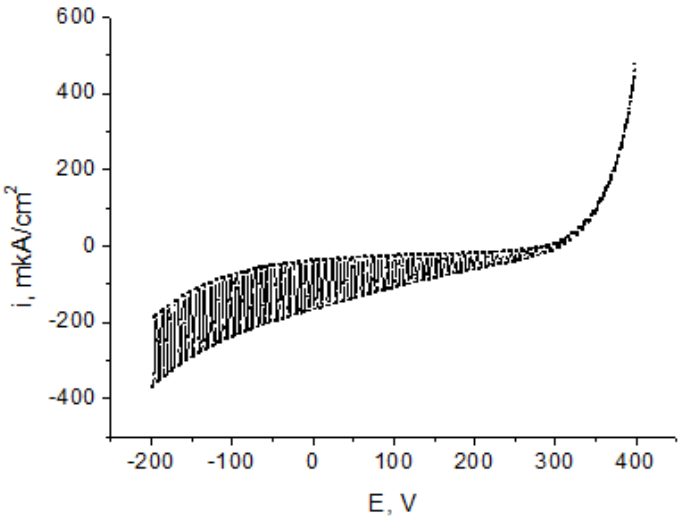
Пузикова Д.С.[1,2], Хусурова Г.М.[1], Дергачева М.Б.[1]
[1]*Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан*
[2]*Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан*
E-mail: d.puzikova@ifce.kz

Полупроводниковые пленки $CuBi_2O_4$ (*p*-тип проводимости) представляют интерес в качестве активного фотокатода для получения водородного топлива из воды.

В работе представлен двухстадийный метод создания тонких пленок $CuBi_2O_4$, который заключается в получении оксоиодида висмута BiOI электрохимическим осаждением (1 этап) с последующим нанесением на его поверхность методом SILAR иодида меди (I) CuI и термообработкой полученных пленочных гетероструктур BiOI/CuI при 450 °C (2 этап). Проведенные исследования структуры (SEM, XRD) и фотоэлектрохимических показателей (PEC, раствор 10 ммоль/дм^3 H_2O_2+0,1 моль/дм^3 Na_2HPO_4+ 0,1 моль/дм^3 NaH_2PO_4 + 0,3 моль/дм^3 Na_2SO_4, pH 7) показали, что полученные нанокристаллические плёнки $CuBi_2O_4$ имеют развитую площадь поверхности и демонстрируют высокую фотоэлектрохимическую активность (i^{ph}≈200 мкА/см^2).



а



б

Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленок $CuBi_2O_4$ (а) и фотополяризационная кривая $CuBi_2O_4$ электрода (б)

Высокие значения фототока в сложнооксидных плёнках $CuBi_2O_4$, полученных данным методом, позволяют рассматривать данный материал в качестве перспективного для применения в фотоэлектрохимических солнечных ячейках и устройствах фотоэлектрохимического разложения воды.

Работа выполнена при поддержке МОН РК, проект AP 05130392.

Сравнение способов расчета норм расхода метанола для газовых месторождений

Пушнов Б.В.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: pushnovboris@gmail.com

При сборе, подготовке и транспортировке природного газа существует проблема образования газовых гидратов – клатратных соединений газа с водой, напоминающих снег или лед. Гидраты уменьшают сечение труб и могут привести к их разрыву.

Образование гидратов зависит от компонентного состава и влагосодержания газа, его плотности, давления и температуры [1].

Наиболее эффективным способом борьбы с гидратообразованием является ввод ингибитора, в качестве которого чаще всего применяется водный раствор метанола. При впрыске в поток природного газа метанол образует с парообразной и жидкой влагой спиртоводные растворы, понижая при этом точку росы газа по воде, и тем самым предупреждая образование газовых гидратов. Высокие удельные расходы метанола приводят к значительным эксплуатационным затратам и требуют строительства установки регенерации. Кроме того, метанол является сильным ядом, что усложняет условия его применения и требует сокращения его расхода до минимального [1].

Поэтому при проектировании объектов обустройства газовых месторождений определяется оптимальный расход ингибитора гидратообразования при заданном термобарическом режиме подготовки и транспортировки газа. Для расчета требуемого расхода ингибитора гидратообразования используют графический, аналитический, графоаналитический и экспериментальный способы, основанные на определении температуры гидратообразования и количества метанола, требуемого для ее снижения [2]. Результаты расчетов в программах Pipesim и UniSim показывают несоизмеримо большой результат. Графический способ, разработанный Бейли и Вишертом, не учитывает наличие в природном газе C_2H_6, CO_2, и-C_4H_{10} и имеет погрешность по температуре гидратообразования ±1,5 °С. Аналитический способ, разработанный ВНИИГАЗом имеет погрешность по температуре гидратообразования ±1,0 °С. В связи с этим аналитический способ является более приемлемым.

Список литературы

[1] Гриценко А.И., Истомин В.А. Сбор и промысловая подготовка газа на северных месторождениях России. ОАО "Издательство "Недра", 1999. 473 с.

[2] СТО Газпром 3.1-3-010-2008 Методика расчета норм расхода химреагентов по газодобывающим предприятиям ОАО «Газпром». Введ. 03.03.2009. Москва : Газпром экспо, 2009. 46 с.

Влияние кислотных свойств композитного носителя на активность Pt-катализаторов в реакции гидроизомеризации алканов

Роганов А.А., Савинов А.А., Пимерзин Ал.А., Веревкин С.П., Пимерзин А.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: andrrog21@gmail.com

Процессы изомеризации, гидроизомеризации и гидродепарафинизации находят широкое применение в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Известно, что лимитирующей стадией реакции гидроизомеризации является алкильная перегруппировка карбокатиона, которая происходит на кислотных центрах катализатора. Исходя из этого перспективным способом увеличения активности и селективности катализаторов является оптимизация кислотных свойств носителей. Целью работы был подбор оптимального состава композитного носителя для обеспечения необходимых кислотных свойств платиносодержащего катализатора гидроизомеризации. Содержание силикоалюмофосфата SAPO-11 в ряду приготовленных носителей варьировалось от 20 до 60%мас. Платину вносили из раствора H_2PtCl_6 в количестве 1 %мас. на носитель с последующей термообработкой.

Испытание проходило в условиях установки проточного типа с загрузкой 2,5 см^3 катализатора. Условия испытания: температура 300°С, давление 1,5 МПа, ОСПС=1ч$^{-1}$, $К_{ВСГ}$=150 нл/л, сырье – н-гексадекан 3%мас. в толуоле. Кислотные свойства носителей и измеренные активности синтезированных катализаторов представлены в табл 1.

Таблица 1. Результаты определения кислотных свойств катализатора и константы скорости реакции

Носитель катализаторов	Кислотность (ммоль пиридина/г)	БКЦ[1]/ (ЛКЦ[2]+БКЦ)	Каталитическая активность	
			Конверсия н-гексадекана, %	Константа скорости гидроизомеризации, моль/(г×ч)×10^4
Al_2O_3	263	0.00	0	0
Al_2O_3(80)SAPO(20)	206	0.08	42,3	0,76
Al_2O_3(70)SAPO(30)	184	0.12	50,3	0,99
Al_2O_3(60)SAPO(40)	161	0.18	56,4	1,16
Al_2O_3(50)SAPO(50)	152	0.26	56,7	1,17
Al_2O_3(40)SAPO(60)	150	0.34	57,0	1,18
SAPO-11	106	0.77	н/д	

1. Бренстедовские кислотные центры, 2. Льюисовские кислотные центры

С возрастанием содержания SAPO-11 в носителе общая кислотность снижается, а доля БКЦ увеличивается. Значительный рост конверсии н-гексадекана наблюдается с увеличением содержания SAPO-11 в композитном носителе до 40%. Дальнейшее добавление цеолита не способствует существенному изменению каталитических свойств.

Исследование проводится при поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220 от 9 апреля 2009, грант 14.Z50.31.0038.

Влияние структуры поверхности на реверсивную смачиваемость полититаноксидсодержащих терполимеров

Рябкова О.А., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: riabkova_oa@mail.ru

В настоящее время уникальные свойства, сочетающие одновременно супергидрофобность и супергидрофильность некоторых материалов, активно используются для создания самоочищающихся поверхностей многофункционального назначения. Так, известно, что при световом воздействии с длиной волны менее 400 нм поверхность TiO_2 становится супергидрофильной вследствие обратимого разрыва связи Ti-O [1]. Придание поверхности гидрофобности - «эффекта лотоса» - обычно происходит при использовании супергидрофобных мономеров. Как в первом, так и во втором случае важную роль играет топография поверхности материалов.

Целью работы явился синтез терполимеров на основе полититаноксида в гидрофобных полимерных матрицах гидроксиэтилметакрилата и различных виниловых мономеров, исследование структуры их поверхности и выявление особенностей влияния топографии поверхности на её обратимую гидрофилизацию при УФ-воздействии.

Поликондесационно-полимеризационным методом были синтезированы терполимеры, содержащие наноструктурированный полититаноксид анатазной формы химически связанный с органической полимерной матрицей. Для всех образцов исследована структура поверхности двумя методами: АСМ (атомно-силовая микроскопия) и СЭМ (сканирующая электронная микроскопия). Установлено, что природа сомономера оказывает существенное влияние на топографию поверхности. Наибольшую шероховатость поверхности имеют терполимеры со звеньями акрилонитрила (АН) и бутилметакрилата (БМА). Выявлено равномерное распределение Ti по поверхности материала, содержание которого составляет до 20%.

Полученные результаты показывают существенное влияние структуры и состава поверхности на скорость перехода от гидрофобности к гидрофильности поверхности и наоборот. Для терполимера со звеньями АН угол смачивания изменяется в пределах 86↔11°, что говорит о фотоиндуцированном эффекте реверсивной смачиваемости поверхности (смачиваемость-несмачиваемость).

Список литературы

[1] Banerjee S., Dionysiou D.D., Pillai S.C. Self-cleaning applications of TiO_2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis // Applied Catalysis B: Environmental. 2015. V. 176–177. P. 396 – 428.

Влияние сероводорода на активность NiMo-катализатора в реакции изомеризации н-гексадекана

Савинов А.А., Роганов А.А., Матвеева А.И., Пимерзин А.А., Пимерзин А.А.
Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
E-mail: andrrog21@gmail.com

Увеличение содержания серы в сырье НПЗ является серьезной проблемой отечественной нефтеперерабатывающей промышленности. Традиционные катализаторы процесса гидроизомериции нефтяных фракций содержат благородные металлы, которые отравляются сернистыми соединениями сырья, в следствии чего необходимо подвергать сырье предварительной гидроочистке. Использование катализаторов гидроизомеризации, толерантных к сероводороду, позволит разгрузить мощности установок гидроочистки и оптимизировать процесс изомеризации. В работе исследовалась Ni-Mo каталитическая система, нанесенная на композитный носитель состава: 60% Al_2O_3 (Sasol) и 40% SAPO-11 (ACS material). Синтез катализатора осуществлялся пропиткой носителя по влагоёмкости раствором прекурсоров активной фазы ($NiCO_3$ и $H_3Mo_{12}O_{40}P_4 \times nH_2O$). В пересчете на оксиды содержание металлов оставляло 4,2 %мас. и 15,8 %мас. NiO и MoO_3, соответственно. Непосредственно перед каталитическими испытаниями катализатор активировали: восстановлением водородом (образец обозначен – «NiMoR») и сульфидированием сероводородом (катализатор – «NiMoS»). Испытания проводили в условиях лабораторной установки проточного типа с загрузкой 2,5 $см^3$ катализатора. В условиях: температура 270-340°С, давление 1,5 МПа, расход водорода 2 л/ч, сырье – *н*-гексадекан 3 %мас. в толуоле (растворитель). Для исследования эффекта ингибирования целевой реакции сернистыми соединениями использовали сырье с содержанием серы 100 ppm и 0,68 %мас. В виде диметилдисульфида. Экспериментально определенные константы скорости реакции представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты определения константы скорости реакции

Катализатор	Константа скорости реакции гидроизомеризации, моль/(г×ч)×10^6		
	Сырье	Сырье с содержанием серы	
	без серы	100ppm	6800ppmS
NiMoS (при T=320°С)	108±5	104±5	60±1
NiMoR (при T=300°С)	205±25	262±20	8±5

Восстановленная форма NiMo катализатора почти в два раза активнее, чем его сульфидная форма, в том числе при небольшом содержании серы в сырье. Однако, при увеличении содержания серы до концентрации, сопоставимой с прямогонной дизельной фракцией, происходит полное ингибирование активности NiMoR катализатора. При этом NiMoS образец сохраняет свою активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант РФФИ № 17-43-630767.

Процесс гидратообразования для системы CO_2-ТГФ

Сергеева М.С., Петухов А.Н., Малышев В.М., Воротынцев В.М.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sergeeva.m.s@rambler.ru

Для повышения эффективности разделения газовых смесей методом газогидратной кристаллизации предложено добавлять в водную фазу термодинамические активаторы гидратообразования. Проведен эксперимент по гидратообразованию диоксида углерода (CO_2). В водную фазу был добавлен термодинамический активатор гидратообразования – тетрагидрофуран (ТГФ), соотношение H_2O:ТГФ составляло 99:1. На рис. 1 представлена P-t диаграмма образования газового гидрата CO_2 при температуре процесса гидратообразования равной 275,15 К.

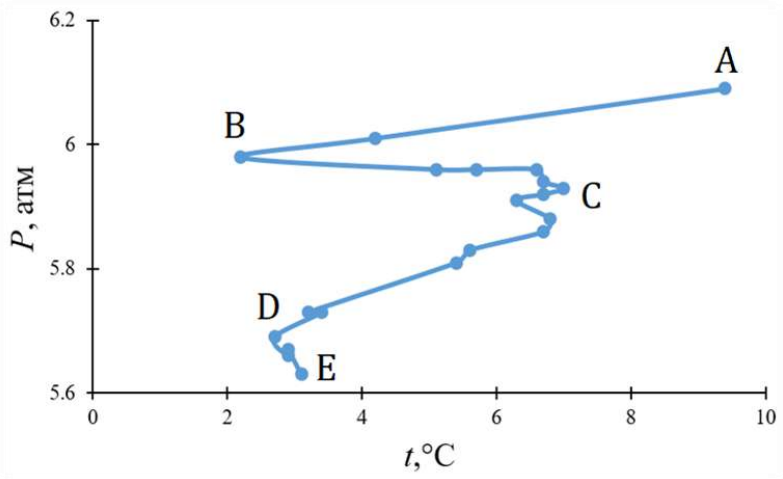


Рис. 1. P-t диаграмма образования газового гидрата CO_2.

Из рис. 1 видно, что в точках A-B давление в кристаллизаторе падает из-за охлаждения реактора и растворимости газа. В точках B-C происходит адсорбция газов газогидратными полостями. В точках C-D происходит образование второй кубической газогидратной структуры. Данный процесс является эндотермическим. В точках D-E температура, давление и состав газовой фазы в кристаллизаторе начинают стабилизироваться и в конечном итоге достигаются их постоянные значения. Давление диссоциации CO_2 при добавлении в водную фазу 1% ТГФ составляет 5,6 атм. Давление диссоциации CO_2 при той же температуре без добавления активаторов гидратообразования составляет 15 атм. Таким образом, была доказана эффективность минимальной концентрации ТГФ для интенсификации процесса гидратообразования. P-t диаграмма имеет качественное сравнение с литературными данными [1].

Выполнено при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-79-20286).

Список литературы

[1] Djavidnia A., Izadpanah A.A., Sefti M.V., Varaminian E.F. // Petroleum science and technology. 2013. V. 31. № 13. P. 2013-2021.

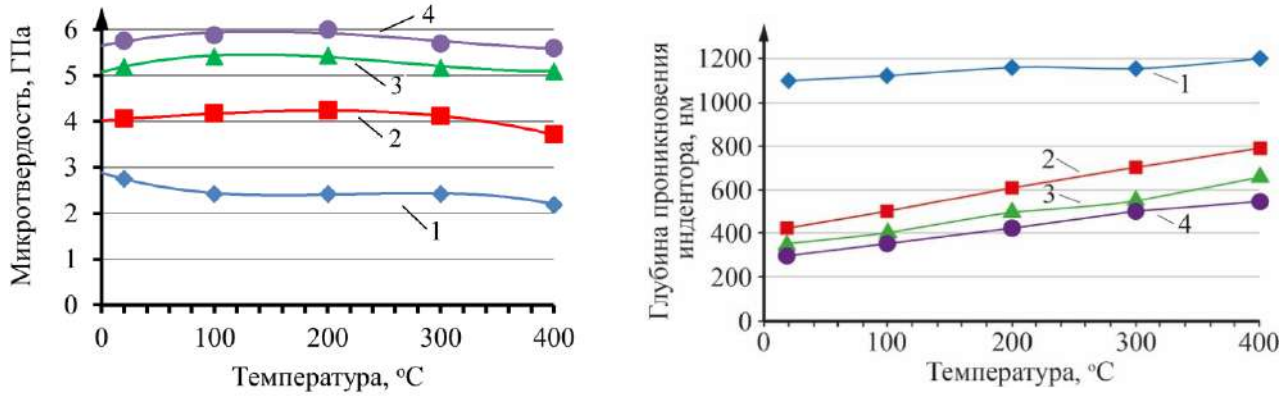
Износостойкости покрытий систем Cu-Ti иCu-Ni-Ti методом царапания

Слаутин О.В.[1], Серов А.Г.[2], Кривченко Н.В.[3], Мансков К.С.[4]
Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия
E-mail: mv@vstu.ru

Износостойкость титана и титановых сплавов повышают путем азотирования, цементации, борирования. Однако эти способы не всегда приемлемы т.к. поверхностный слой получается хрупким, долгая выдержка при высоких температурах приводит к росту зерна, что снижает прочность самого материала.

В данной работе применялся метод получения покрытия разработанный на кафедре ««Материаловедение и композиционные материалы» ВолгГТУ основанный на контактном плавлении.

Исследования износостойкости проводились на покрытиях, полученных контактным плавлением из биметаллов М1 + ВТ1-0, МН19 + ВТ1-0 и МН45 + ВТ1-0 [1]. Испытания проводились в диапазоне температур от 20 до 400 ºС методом царапания на установке Nanotest 600 на титане и нанесенном на него покрытиях. Было установлено что микротвердость в исследованном диапазоне (20 - 400 ºС) не зависит от температуры (рис 1 а). А общая динамика проседания индентора во всем исследованном диапазоне температур (рис 1 б). Относительная износостойкость, рассчитанная по отношению глубин проседания индентора в поверхность титановых образцов и в поверхность покрытий, для нелегированных равна 1,7, а для легированных никелем 2,2÷2,4.



а б

Рис.1 - Изменение микротвердости (а) и глубины проседания индентора в поверхность образцов, полученных после ТО: 1 – ВТ1-0; 2 – нелегированные (ВТ1-0 + М1), 3 – легированные (ВТ1-0 + МН19), 4 – легированные (ВТ1-0 + МН45)

Список литературы

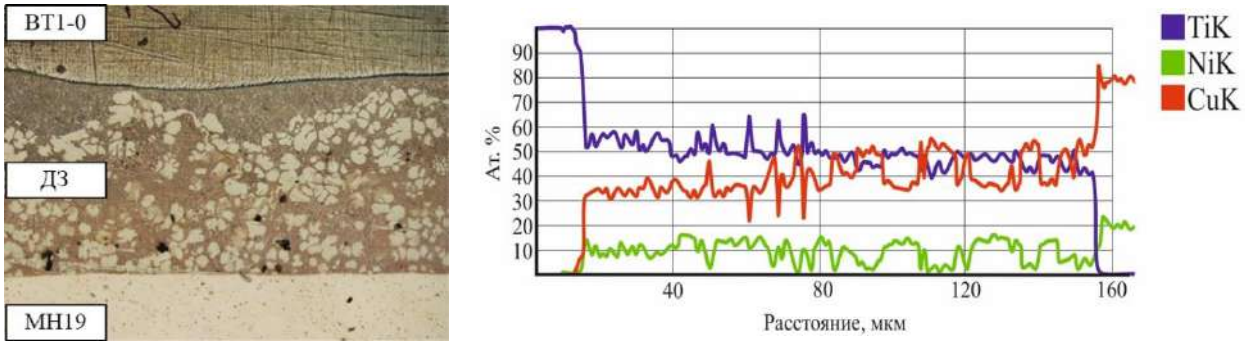
[1] Шморгун В.Г., Слаутин О.В., Кайгородов А.С., Серов А.Г., Евстропов Д.А. Оценка износостойкости покрытий системы Cu-Ti и Cu-Ni-Ti // Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. 2018. № 9. С. 84-86.

Исследование зоны контактного плавления в СКМ системы Ti-Cu-Ni

Шморгун В.Г.[1], Серов А.Г.[2], Ермишкина А.Ф.[3], Кривченко Н.В.[4]
Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия
E-mail: pronichev@vstu.ru

Исследована структура и фазовый состав диффузионной зоны полученной в условиях контактного плавления на межслойных границах сваренных взрывом соединение титана ВТ1-0 с медно-никелевым сплавом МН19 (рис. 1 а).

Установлено, что доля прореагировавших компонентов, находится в интервале 0,52-0,60 для ВТ1-0 и 0,4-0,48 для МН19. С помощью СЭМ установлено, что концентрация элементов в ДЗ 0,4-0,6 ат.% Ti, 30-55 ат.% Cu и 2-15 ат.% Ni (рис. 1 б), что с высокой долей вероятности по стехиометрическому составу соответствует интерметаллидным фазам NiTi, $NiTi_2$, CuTi и $CuTi_2$.



а б

Рис. 1 – Микроструктура зоны контактного плавления (а) и распределение химических элементов (б) по ее толщине в композите ВТ1-0 + МН19 после ТО 950 ºС, 15 мин (х100)

Микротвердость ДЗ в композите ВТ1-0+МН19 изменяется в пределах от 4,2 ГПа (мелкодисперсная механическая смесь) до 3,8 ГПа (сферические и игольчатые включения).

Список литературы

[1] Шморгун В.Г., Слаутин О.В., Серов А.Г., Мансков К.С., Кривченко Н.В. Структура и фазовый состав диффузионной зоны на межслойной границе титана ВТ1-0 с медно-никелевыми сплавами // Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. 2018. № 9. С. 29-33.

Использование различных проволок при определении

теплоты сгорания топлив

Скородумова Е.А.
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: kateskor@gmail.com

Несмотря на распространение природного газа в качестве топлива для тепло- и электрогенерации мазуты до сих пор занимают заметную нишу в качестве сырья для котлов и печей. Практически во всех развитых государствах вводятся ограничения по содержанию общей серы в мазутах для улучшения экологической обстановки на внутренних водных путях. Тем не менее, при изучении потребителем рынка топлив для теплогенерации долгое время рассматривалось только содержание серы (при равной цене выбирались низкосернистые топлива) и содержанию воды (негорючих примесей), однако не учитывалась теплота сгорания, которая должна являться основным параметром принятии решения о приобретении топлив. Основной причиной такого положения является сложность и длительность проведения анализа, а также высокие требования, предъявляемые к лаборанту. Следует отметить, что проведение анализа содержит множество стадий, ошибка или небрежность на любой из них приводит к увеличению ошибки [1].

В работе экспериментальным путем проводится сравнение различных типов запальных проволок, нормированных в ГОСТ 21261, ASTM D 240 и ISO 1928. Каждая проволока использовалась рекомендованных диаметров длиной отрезков 8 см, для повышения точности анализа определялась масса каждого отрезка, перед использованием проволока обезжиривалась, хлопчатобумажная нить для стимулирования горения не использовалась.

При выполнении испытаний использовался калориметр фирмы Parr, при калибровке использовался стандартный образец удельной энергии сгорания ГСО 5504-90 бензойная кислота марки К-3, для измерения температуры в калориметрическом ведерке – термометр ASTM 117C.

Учитывая незначительный расход проволоки на испытания сравнивались проволоки из хромоникеля, константа, платины и меди. Каждая проволока использовалась при 5 испытаниях мазута производства Астраханского ГПЗ с содержанием серы не менее 1,5% масс.

В качестве параметра сравнения использовалась остаточная масса проволоки, которую необходимо тщательно собирать после каждого испытания и взвешивать, а также необходимо учитывать при расчетах результата. При испытаниях показано, что оптимальной является платиновая проволока, которая сгорает без остатка.

Список литературы

[1] Карпов А.Б., Кондратенко А.Д., Козлов А.М. Современные методы анализа газов и газоконденсатов. Лабораторный практикум. М.: Лань, 2018. 120 с.

Привитые и блок-сополимеры хитозана с виниловыми мономерами – высокоэффективные флокулянты и сорбенты

Скотникова Д.С., Мочалова А.Е., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: d.skotnikova@mail.ru

Проблема очистки оборотных и сточных вод промышленных предприятий различных отраслей, а также подготовки питьевой воды остается чрезвычайно актуальной. Учитывая, что большинство промышленных и бытовых сточных вод содержат частицы с отрицательными зарядами, расширение ассортимента и повышение эффективности флокулянтов и сорбентов катионного типа остается важной задачей. Комплекс полезных свойств, присущих хитозану: отсутствие токсичности и биологическая активность [1], высокие реакционная, сорбционная и хелатообразующие способности в сочетании с широким распространением и возобновляемостью источников сырья в природе определяют перспективу его использования в качестве высокоэффективных реагентов для очистки сточных вод различной природы. К настоящему времени разработано большое количество способов модификации хитозана путем полимераналогичных превращений [2], привитой и блок-сополимеризации с виниловыми мономерами [3-6], приводящих к повышению сорбционной емкости и флокулирующей активности хитозансодержащих материалов.

В работе были синтезированы сополимеры хитозана с виниловыми мономерами – 4-винилпиридином, акриламидом и акриловой кислотой. Исследованы их сорбционные свойства и флокулирующая активность.

Показана высокая эффективность полученных сополимеров к связыванию ионов металлов, содержащихся в сточных водах гальванического производства ПАО «Завод им. Г.И. Петровского» (г. Нижний Новгород), а также при очистке речной воды одной из водозаборных станций Нижегородской области (р. Волга).

Список литературы:

[1] Хитозан: сборник статей / Под ред. Скрябина К.Г., Михайлова С.Н., Варламова В.П.. М.: Центр “Биоинженерия” РАН, 2013.
[2] Братская С.Ю., Червонецкий Д.В., Авраменко В.А., Юдаков А.А., Юхкам А.А., Сергиенко В.И. // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2006. № 5. С. 47-56.
[3] Magdy W. Sabaa, Nadia A. Mohamed, Riham R. Mohamed, Soliman M. Abd El Latif// Polym. Bull. 2011. V. 67. N 4. P. 693-707.
[4] Zhang J., Wang L., Wang A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. N 8. P. 2497-2502.
[5] Khairkar S.R., Raut A.R. // Science Journal of Analytical Chemistry. 2014. V. 2. N 6. P. 67-70.
[6] He G., Ke W., Chen X., Kong Y., Zheng H., Yin Y., Cai W. // Reactive and Functional Polymers. 2017. V. 111. P. 14-21.

Вихревая труба как источник получения холода

Султанова Е.И.
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: yekaterinasultanova@gmail.com

Необходимость получения холода была и остается одной из важных задач для различных сфер жизнедеятельности. Холод широко применяется как в химических лабораториях, так и в промышленности.

В настоящее время самым распространённым решением в области холодопроизводства является использование парокомпрессионных или пароабсорбционных машин. Однако, существенным недостатком машин подобного типа является актуальность использования только при высоких мощностях [1].

Альтернативным способом производства холода является применение устройств на основе вихревой трубы. Применяемый для охлаждения газа вихревой эффект состоит в разделении основного потока газа на два (холодный и горячий) при расширении газа в вихревой камере. В вихревую камеру поток газа входит через тангенциальное сопло околозвуковой скоростью и совершает вращательное движение внутри камеры. Осевые слои газа охлаждаются за счет относительного разряжения, а трущиеся о стенки камеры наружные – нагреваются. При этом до 70 % газа может охлаждаться на 15-60 ºС.

По КПД и производству холода вихревые трубы (трубы Ранка) существенно уступают парокомпрессионным и пароабсорбционным машинам. Поэтому при постоянной потребности в охлаждении больших потоков вихревые аппараты неконкурентоспособны и неэффективны по отношению к другим видам холодильной техники. Однако, случае, если требуется только периодическая потребность в охлаждении машины на основе вихревых труб могут выиграть по сравнению с фреоновыми.

В работе холодный газ из вихревой трубы был применен для охлаждения печи СТА-анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter (холодный поток был заведен на вентилятор охлаждения печи). Этот способ позволил снизить время охлаждения на 30 минут и добиться повышения производительности прибора

Список литературы

[1] Козлов А.М., Кондратенко А.Д. Разработка предложений по обеспечению качества продукции на установках малотоннажного производства сжиженного природного газа // Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России. Сборник тезисов. 2018. С. 248.

Применение СТА-анализа для исследования процесса пиролиза низкосернистого сырья

Султанова Е.И.
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: yekaterinasultanova@gmail.com

Процесс пиролиза прямогонных бензиновых фракций и газовых конденсатов, ШФЛУ и ПБФ является базовым источником газообразных и жидких олефинов и ароматических углеводородов для нефтехимии. Но с увеличением стоимости прямогоных фракций в качестве сырья необходимо рассмотреть возможность применения синтетических жидких углеводородов, которые не содержат серосодержащих соединений из-за глубокой сероочистки сырья.

Учитывая, что серосодержащие соединения в течении долгого времени рассматриваются как вещества, уменьшающие коксообразование, то при применении сырья, не содержащего серу, следует ожидать повышенного коксообразования [1].

В работе для определения коксовых отложений на кольце из нержавеющей стали, помещенном в реакционную зону кварцевого реактора, в качестве сырья применялись прямогонные бензиновые фракции, полученные при перегонке синтетических жидких углеводородов, пиролиз проводился при температуре 840°С, времени 0,2 с и разбавлении водяным паром 35% масс. в течении 5 часов.

Были проведены опыты без добавления серосодержащих соединений и с добавлением смеси меркаптанов (50 ppm S на сырье) и проведен анализ отложений. При выполнении СТА-анализа печь первоначально вакуумировалась для удаления остатков воды и жидких углеводородов, далее кольцо продувалось смесью 20% кислорода и 80% азота (общий расход 50 мл/мин) при 25°С в течении 30 минут, в дальнейшем температура повышалась со скоростью 10°/мин до 800°С. Для каждого выжига кокса были характерны несколько ступеней потери массы, что можно объяснить как наличием различных коксовых отложений, так и их различным распределением.

Список литературы

1. Карпов А.Б., Жагфаров Ф.Г., Козлов А.М. Повышение энергоэффективности процесса пиролиза путем снижения коксообразования // Территория НЕФТЕГАЗ. 2015. №11. С. 100-104.

Влияние добавок на основе 2-фенилкарбамидотолуола на адгезионные свойства резиновых смесей

Тагиров А.Р., Закирова Л.Ю.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
E-mail: zakirova.knitu@mail.ru

Качество автомобильных покрышек зависит от прочности связи между резиной и металлокордом. Для повышения адгезионной прочности в резины вводят специальные добавки – промоторы адгезии [1]. В настоящее время в шинной промышленности в качестве промотора адгезии используют импортную добавку манобонд. В связи с этим были синтезированы добавки: 2-фенилкарбомидотолуол и 2,4-дифенил-карбамидотолуол и опробованы в качестве промоторов адгезии.

Были получены три резиновых смеси на основе изопренового каучука СКИ-3. Образец 1 представлен со стандартным промотором адгезии на основе солей кобальта – манобондом. Другие образцы готовили, заменяя манобонд на синтезированный продукт: В1 – 2,4-дифенилкарбамидотолуол, В2 – 2-фенилкарбомидотолуол. Количественное содержание добавок одинаковое.

Определение вулканизационных характеристик проводили на реометре Monsanto 100 S при температуре 150 ºС в течение 60 минут (табл. 1). Реограммы смесей имеют схожий характер. Оптимальное время вулканизации составляет 30 минут.

Таблица 1. Показатели резиновых смесей.

№ смеси	M_{min}, Н*м	t_s, мин	M_{max}, Н*м	ΔM, Н*м	M_{90}, Н*м	t_{90}, мин	Адгезия, МПа
М	11	4	63	52	57,8	12,5	18,6
В1	12,5	2,5	62	49,5	57,05	18	17,0
В2	15	2,2	57	42	52,8	7,5	18,7

Прочность связи между резиной и единичной нитью металлокорда определяли Н-методом по ГОСТ 14863-69, результаты представлены в таблице 1. При введении добавок в состав резиновых смесей на основе СКИ-3 уровень адгезии соответствовал уровню резин со стандартными кобальтсодержащими системами.

Таким образом, синтезированные добавки обеспечивают реометрические показатели и уровень адгезии к металлокорду на уровне смесей с манобондом, и будут дешевле импортного продукта.

Список литературы

[1] Поиск новых промоторов адгезии для шинных резин [Электронный ресурс]/ Режим доступа: https://msd.com.ua/shiny-nekotorye-problemy-ekspluatacii-i-proizvodstva/poisk-novyx-promotorov-adgezii-dlya-shinnyx-rezin/

Получение углеродных адсорбентов переработкой бурого угля

Труханов И.С., Антонюк С.Н., Торховский В.Н., Никишин Д.В.
МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия
E-mail: trukhanov.photo@yandex.ru

В настоящее время все большее внимание привлекает переработка твердых горючих ископаемых с получением не только жидких топлив и газов, но также и углеродных адсорбентов, которые находят широкое применение в сфере экологии.

Получение углеродных адсорбентов проводили карбонизацией бурых углей Павловского, Берёзовского и Тюльганского месторождений в токе инертного газа (азот) при температуре 700°С. Предварительно образцы бурых углей подвергали экстракции в бензине или спирто-бензольной смеси в соотношении 1:1 по объёму, а так же экстракции в условиях механохимической активации в аппарате вихревого слоя. Определены физико-химические характеристики исходных углей и полученных карбонизатов: удельная поверхность, ёмкость по метиловому оранжевому, зольность, состав зольной части, состав газа карбонизации.

Твердые продукты карбонизации как бурых углей, так и твердых остатков экстракции углей в бензине или в спирто-бензольной смеси, представляют собой вещества с высоким (до 80%) содержанием углерода и низким содержанием водорода – не более 1,7%. Анализ состава газообразных продуктов карбонизации показал, что в газе содержится около 40-50% об. CO_2, 20-27% об. H_2, 12-20% об. CH_4, 12-17% об. CO. Содержание углеводородов C_2+ суммарно составляло 2-5% об. После карбонизации удельная поверхность карбонизатов в среднем увеличилась в 40 раз за счёт выделения из образцов летучих компонентов, образующих при коксовании газ и жидкие продукты.

Показано, что при применении в процессе экстракции механохимической активации углей Павловского и Тюльганского месторождений в аппарате вихревого слоя в спирто-бензольной смеси получены адсорбенты с более развитой удельной поверхностью (318 и 498 $м^2/г$ соответственно), а в случае Берёзовского угля более высокая удельная поверхность получена при механохимической активации в аппарате вихревого слоя в бензине (468 $м^2/г$).

Список литературы

[1] Мухин В.М. Углеродные адсорбенты как функциональные материалы для решения экологических проблем / Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5. С. 572-575.
[2] Твердов А.А., Жура А.В., Никишичев С.Б. Перспективные направления использования углей // ГЛОБУС. 2009. № 2. С. 16.
[3] Макарова Г.Н., Харлампович Г.Д. Химическая технология твердых горючих ископаемых. М.: Химия, 1986. 226 с.

Влияние озона на физико-механические свойства нетканых материалов медицинского назначения на основе полигидроксибутирата

Тюбаева П.М. [1,2], Ольхов А.А. [1,2], Подмастерьев В.В. [3], Попов А.А. [1,2]
[1] *Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва, Россия*
[2] *Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*
[3] *Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*
E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru

В настоящее время большой практический интерес представляет разработка и исследование нетканых волокнистых материалов медицинского назначения на основе биополимеров. Одним из наиболее перспективных методов получения материалов с высоко развитой поверхностью является электроформование (ЭФ) [1]. Большой практический интерес представляет исследование влияния озона на материалы и изделия медицинского назначения, в виду того, что метод озонирования является одним из эффективных способов стерилизации и обеззараживания изделий [2]. Целью данной работы было рассмотрение особенностей структуры ультратонких волокон на основе поли-3-гидроксибутирата (ПГБ), которые формируют слой нетканого материала, и установление закономерностей влияния озона на физико-механические свойства полученных материалов. Исследование проводилось методами ДСК, ЭПР, ИК-спектроскопии, оптической и сканирующей электронной микроскопии.

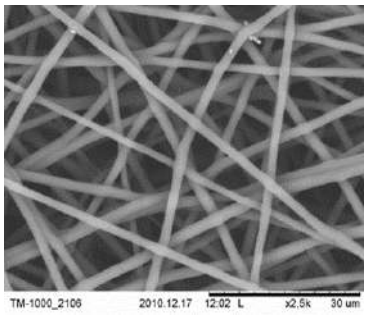


Рис. 1. Микрофотография нетканого волокнистого материала, полученного методом ЭФ.

В результате серии экспериментов было установлено, что под влиянием озона разрывная нагрузка нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ увеличивается примерно в 2 раза. Более того, заметно увеличиваются модуль упругости, относительная деформация и максимальное удлинение материала до момента разрыва. В работе были изучены основные причины подобных изменений прочностных свойств материалов. Важно, что на начальной стадии озонирования происходит разрыв макромолекул, появляется возможность более регулярной укладки молекул в аморфной фазе, что подтверждается ростом энтальпии плавления озонированных образцов. Полученные данные свидетельствуют о большом потенциале применения нетканых материалов на основе ПГБ, полученных методом ЭФ, для медицинского назначения, подтверждают эффективность стерилизации озоном изделий на основе данных материалов без ущерба механических свойствам.

Список литературы

[1] Filatov U.N. Electrospinning of Fibrous Materials, Moscow: Neft’ i Gaz, 1997.
[2] Shtilman M.I. Technology for obtaining polymers for medical and biological purposes, Moscow: IKC Academkniga, 2006.

Исследование магнитных и электрических свойств систем стронциевых перовскитов, легированных железом

Филатов Н.М., Григорьева Д.Д.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
F-mail: nmfilatow@yandex.ru

В настоящее время всё большее внимание уделяется электрохимическим устройствам, работающим в различных интервалах температур и активностей [1-3]. Расширение и конкретизация областей применения электрохимических устройств с кислородо-проводящим твердым электролитом, сдерживаются недостаточной долговечностью платиновых (губчатая платина) электродов. Кроме этого, материал электрода должен, наравне с высокой электронной проводимостью, обладать проницаемостью по кислороду.

Нами высказано предположение, что в качестве таких электродов возможно использовать, отвечающие этим требованиям соединения типа $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ замещение атомов титана трёхвалентными атомами железа, должно приводить к образованию кислородных вакансий по квазихимической реакции: $2Ti^{4+} \rightarrow 2Fe^{3+} + V_O^{2+}$.

В этом случае следует ожидать соответствующих изменений в величинах ионной и электронной проводимостей, а также магнитных свойств (Fe^{3+} - парамагнитный центр).

В данной работе представлены результаты измерений температурных зависимостей электронной проводимости и магнитных свойств $SrTiO_3$ легированного железом.

На основе полученных эксперементальных данных было сделано предположение, что определенная часть ионов железа размещается в узловых позициях титана, что приводит к возникают кислородные вакансии и увеличению ионной и электронной проводимости. Однако на основании предполагаемого присутствия магнитоупорядоченных фаз можно предположить, что большая часть ионов железа входит в состав отдельной магнитной фазы или нескольких фаз (вероятно в соединения типа Sr-Fe-O).

Список литературы

[1] Дунюшкина Л.А., Горбунов В.Г.. Влияние кристаллической структуры на электрические свойства $CaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 11. С. 1364-1369.

[2] Deng H., Zhou M., Abeles B. Transport in solid oxide electrodes: Effect of gas diffusion // Solid State Ionics. 1995. V. 80. P. 213-222.

[3] Chinarro E., Jurado J.R., Figueiredo F.M., Frade J.R. Bulk and grain boundary conductivity of $Ca_{0.97}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ materials // Solid State Ionics. 2003. V. 160. P. 161-168.

Поиск подходов по низкотемпературной обработке пленок $CH_3NH_3PbI_3$, приводящей к улучшению функциональных свойств

Финкельберг Я.М.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E–mail: yasha.finkelberg@gmail.com

Среди различных путей получения перовскитных солнечных ячеек одним из самых новых является использование реакционного полииодидного расплава (РПР) CH_3NH_3I-xI_2, который при взаимодействии с металлическим свинцом образует гибридное органо-неорганическое соединение $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPI), обладающее перовскитоподобной структурой. Было обнаружено, что наличие РПР на поверхности MAPI приводит к рекристаллизации последнего. Таким образом контролируемые образование РПР на поверхности MAPI и его удаление позволяет оказывать существенное влияние на морфологию пленок светопоглощающего материала.

Целью настоящей работы является разработка подходов к формированию РПР на поверхности MAPI, для его рекристаллизации и улучшения функциональных свойств.

На данном этапе было показано, что рекристаллизация MAPI, нанесенного на химически инертную подложку из стекла, под действием РПР, приводит к увеличению размера зерен MAPI, при этом избыточное время контакта пленки перовскита с РПР приводит к нарушению сплошности пленки. Подбор условий (время выдерживания пленки MAPI в контакте с РПР и кол-во последнего) позволяют добиться увеличения размера зерен без нарушения сплошности пленки, что является залогом хороших эксплуатационных свойств.

Для изучения функциональных свойств полученного рекристаллизацией MAPI были применены методы время-разрешенной и стационарной люминесцентной спектроскопии, которые свидетельствуют о том, что при циклической обработке РПР пленки перовскита происходит полное восстановление интенсивности фотолюминесценции после удаления РПР с образца, что говорит о том, что дефектная структура материала не претерпевает существенных изменений.

Важным практическим результатом, полученным в настоящей работе, является демонстрация принципиальной возможности рекристаллизации пленок MAPI, приводящей к увеличению размера зерен, которая протекает при комнатной температуре, следовательно, позволяет избежать нежелательной с технологической точки зрения стадии отжига, являющегося неотъемлемой частью широко известных методов получения пленок данного материала.

Массивные $MoWS_2$ катализаторы, синтезированные методом кислотного травления носителя: физико-химические и каталитические свойства

Фролова В.В.[1], Можаев А.В.[1], Никульшина М.С.[1], Никульшин П.А.[2]
[1]*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
[2]*Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва, Россия*
E-mail: frlvvsvl@gmail.com

Процесс гидроочистки является неотъемлемой частью нефтеперерабатывающих заводов, поэтому непрерывно ведутся исследования в области гетерогенного катализа с целью повышения эффективности работы установок гидрооблагораживания. Использование массивных катализаторов дает большие возможности в разработке катализаторов глубокой гидроочистки тяжелого нефтяного сырья (особенно высокосернистых и битуминозных нефтей). Так, промышленные NiMoW-катализаторы без носителя типа «NEBULA» показали высокую каталитическую активность по сравнению с традиционными нанесенными катализаторами [1].

Таким образом, целью данной работы являлось исследование физико-химических и каталитических свойств массивных катализаторов на основе $MoWS_2$ сульфидов, а также их взаимосвязь.

Массивные $MoWS_2$ сульфиды были получены методом кислотного травления носителя $Mo_nW_{12-n}S/Al_2O_3$ катализаторов, синтезированных с использованием гетерополикислот (ГПК) следующего состава: $H_4SiMo_1W_{11}O_{40}$ и $H_4SiMo_3W_9O_{40}$. Образцы сравнения были получены с использованием механической смеси двух монометаллических ГПК ($H_4SiMo_{12}O_{40}$ и $H_4SiW_{12}O_{40}$). Катализаторы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ПЭМ ВР, ТПД, ТПВ, РФЭС и рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Каталитические свойства синтезированных образцов были исследованы в реакциях гидродесульфуризации (ГДС) дибензотиофена и гидрировании (ГИД) нафталина на проточной установке с микрореактором. Кроме того, был исследован механизм реакции ГДС 4,6-ДМДБТ в автоклаве.
Для сравнения каталитической активности синтезированных массивных катализаторов с исходными нанесенными образцами была рассчитана удельная каталитическая активность на грамм металла. Было найдено, что синтезированные массивные катализаторы проявляют более высокую активность в реакциях ГДС и ГИД по сравнению с нанесенными аналогами

Список литературы

[1] A. Stanislaus et al.// Catal. Today. 2010. № 153. P. 1-68.

Вращающийся центральный композиционный план в моделировании процесса обработки целлюлозных материалов амфифильными соединениями

Харламова А.Н., Демьянцева Е.Ю., Смит Р.А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: x.anastasia@inbox.ru

В настоящее время является актуальным применение различных биодобавок в производстве целлюлозы и целлюлозных продуктов. Одними из таких добавок являются различные энзимы, применяемые в ЦБП на различных стадиях обработки. Процессы с участием ферментов характеризуются избирательной специфичностью и высокими скоростями, их применение уменьшает воздействие на окружающую среду. Широкое распространение получила липаза, действие которой направлено на расщепление жиров, что является основным компонента смоляных отложений вредной смолы. Недостатком применения липазы, является его высокая стоимость, поэтому при обработке часто используют смеси поверхностно - активных веществ и ферментов, что обусловлено общностью их природы. Применение композиций на основе из ПАВ и фермента не лишено недостатков. Существует проблема, связанная с изменением активности фермента в растворах алифатических соединений. Изменение каталитической активности фермента связывают с модификацией его структуры в присутствии ПАВ. Взаимодействие между молекулами и мицеллами ПАВ и фермента зависит от природы молекул и ряда внешних факторов. В настоящее время выбор композиций обычно происходит эмпирическим путем.

В работе проведены экспериментальные исследования влияния поверхностно-активного вещества неионогенного типа на каталитическую активность фермента. Для установления зависимости каталитической активности фермента от различных факторов и поиска оптимальных условий протекания процессов был выбран центральный композиционный ротабельный план. В результате получены зависимости, связывающие такие факторы, как концентрация реагентов, температура, кислотность, время контакта, влияющее на структуру фермента и ПАВ с независимыми переменными температурой, pH и соотношением компонентов.

Физико-химические свойства индивидуальных соединений, образующихся в системах Ln-Sr-Fe-O (Ln = Sm, Gd)

Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.
Уральский федеральный институт
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
E-mail: lada.zubatkina@yandex.ru

Сложные оксиды на основе редкоземельных элементов и 3d-элементов являются объектом многочисленных исследований. В связи с возможностью использования их в качестве катодов твердооксидных топливных элементов, кислород проводящих мембран, высокотемпературных сверхпроводников, ионных проводников, а также в качестве магнитных и сегнетоэлектрических материалов.

В настоящий момент систематизированных данных о Ln-Sr-Fe-O (Ln = Sm, Gd) в литературе нет, поэтому изучение кристаллической структуры и физико-химический свойств индивидуальных соединений является перспективной и фундаментальной задачей.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использование программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°C) на воздухе. Измерения относительного увеличения размера образцов с ростом температуры проводили в температурном интервале 25 – 1100°C при $P_{O_2} = 0.21$ атм. Электропроводность изучаемых образцов определяли 4-х контактным способом.

В изучаемых системах Ln-Sr-Fe-O (Ln = Sm, Gd) образуется четыре ряда твердых растворов: $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$, $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$ и $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$. С помощью рентгенофазового анализа были определены области гомогенности.

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования. Показано, что величина кислородной нестехиометрии δ уменьшается с увеличением содержания лантанойда в $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$. Соединения $Sr_{1.2}Sm_{0.8}FeO_4$, $Sr_{1.1}Gd_{1.9}Fe_2O_{6.96}$ являются строго стехиометричными по кислороду во всем исследованном интервале температур.

Показано, что с увеличением концентрации допанта в $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ значение КТР незначительно уменьшается.

Реализация новых технологий функциональной отделки тканей в условиях производства

Чернова Е.Н., Владимирцева Е.Л.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: enchernova85@gmail.com

Анализ текущей ситуации и мирового опыта показывает, что конкурентоспособность текстильно-отделочного производства напрямую зависит от внедрения новых технологий и инновационных решений.

Модернизация «Шуйско-Тезинской фабрики «Тезинка» (г.Шуя), неразрывно связана с практической реализацией технологий производства современного текстиля с функциональными отделками, состоявшимся благодаря интеграции производственного опыта сотрудников фабрики «Тезинка» и научно-технологических знаний исследовательского коллектива кафедры ХТВМ ИГХТУ. На предприятии готовятся к выпуску изделия, новизна которых заключается в том, что для придания им различных функциональных свойств, на ткани наносятся активные вещества (бактерицидные, обладающие лечебным действием, репелленты и пр.). Иммобилизация их на материалах осуществляется методом управляемого ионного наслаивания разнозаряженных ионов полиэлектролитов на поверхность волокон – микрокапсулированием или layer-by-layer [1]. При эксплуатации этих изделий происходит постепенное, растянутое во времени выделение активных веществ из материала, что обеспечивает пролонгированный функциональных эффект. В ходе проведенных исследований, с последующей реализацией в условиях производства были отработаны технологии и подготовлены к выводу на рынок три ассортиментных группы продукции, обладающие тремя основными видами эффектов:

– антибактериальным, обеспечивающим задержку роста и развития микроорганизмов;
– венотоническим и сосудорасширяющим, предназначенные для профилактики проявлений варикозной болезни;
– ухода за кожей, используемый для профилактики функциональных нарушений, связанных с повышенной сухостью кожи в результате перенесённых заболеваний и негативных воздействий окружающей среды.

Создаваемая инновационная функциональная текстильная продукция, обладающая уникальными свойствами, позволит «Тезинке» быть конкурентоспособной не только на российском рынке, но и обеспечит возможность выхода на новые рынки, в том числе и зарубежные.

Список литературы

[1] Прохорова А.А., Одинцова О.И., Авакова Е.О., Кузьменко В.А. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 7. С. 42-46.

Изучение влияния размера структурообразующего компонента на морфологию иерархических титансодержащих силикалитов

Чужайкин И.Д [1,2], Кораблёв И.А.[1,2],Гущин А.В.[1], Федосов А.Е.[2], Федосова М.Е.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
[2]*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Дзержинский политехнический институт (филиал), Дзержинск, Россия*
E-mail: chujaikin@yandex.ru

Создание каталитически активных материалов с микро-мезопористой (иерархической) структурой является крайне актуальным направлением в современном гетерогенном катализе, поскольку подобные материалы обладают лучшей диффузионной проницаемостью, чем микропористые катализаторы.[1] Наиболее перспективным способом получения иерархической структуры считается прямой темплатный синтез. Использование различных структурообразующих агентов (темплатов) на стадии синтеза позволяет предопределить размер и распределение пор, что очень важно для реакций с участием крупных органических субстратов.

В данной работе методом битемплатного синтеза были получены микро-мезопористые титансодержащие силикалитны с различной структурой и широким порораспределением. Для этого были использованы комбинации структурообразующих агентов, где один темплат, отвечающий за образование мезопор, изменялся в ряду: тетраметиламмоний бромид (ТМАБ), тетраэтиламмоний бромид (ТЭАБ), тетрабутиламмоний гидроксид (ТБАГ), децилтриметиламмоний бромид (ДТМАБ), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), дидецилдиметиламмоний хлорид (ДДАХ), тетрадецилбензилдиметиламмоний бромид (ТБДАБ); а микропористый темплат – тетрапропиламмоний гидроксид (ТПАГ) оставался неизменным. Состав образцов микро-мезопористого силикалита титана имел следующий вид SiO_2 : 0,02 TiO_2 : 0,5 *ТПАГ* : 0,5 *X* : 50 H_2O, где X = ТМАБ, ТЭАБ, ТБАГ, ДТМАБ, ЦТАБ, ДДАХ, ТБДАБ. Для характеристики полученных материалов был использован комплекс физико-химических методов: ИК-спектроскопия, рентгенофазовая дифракция (XRD), низкотемпературная адсорбция азота, сканирующая электронная микроскопия (SEM).

Анализ полученных данных показал, что увеличение длинны алкильного заместителя в структурообразующем агенте приводит к уменьшению степени кристалличность, снижению степени включения Ti^{4+} в структуру получаемого силикалита титана, происходит уменьшение удельной поверхности материала и снижается удельный объём микропор.

Список литературы

[1] Čejka J., Mintova S. // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 2007. 49. P. 457-509.

Влияние состава раствора на сглаживание поверхности при электрохимическом полировании легированных сталей

Шибаев Б.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
E-mail: shibaev_boris@mail.ru

Анодное поведение конструкционных легированных сталей марок Ст25Х3М3НБЦА и Ст30ХН2МФА в электролитах электрохимического полирования на основе фосфорной и серной кислот с различными добавками исследовано путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых на установке с вращающимся дисковым электродом. Установлено, что интенсификация гидродинамического режима способствует некоторому снижению высоты микронеровностей, однако относительное сглаживание микрорельефа остается незначительным. Проведение процесса анодного растворения исследованных сталей при комнатной температуре не обеспечивает достижение эффекта полирования. Это связано с высокой склонностью исследуемых сталей к пассивации вследствие присутствия в их составе легирующих добавок. Увеличение температуры раствора до 65-70°С способствует растворению пассивирующих слоев, что обеспечивает минимальную величину шероховатости Ra = 0,16 мкм при использовании электролита, содержащего хромовый ангидрид, и 0,08 мкм в случае раствора с триэтаноламином. Таким образом, введение в состав электролита органической добавки обеспечивает повышение эффективности сглаживания микрорельефа.

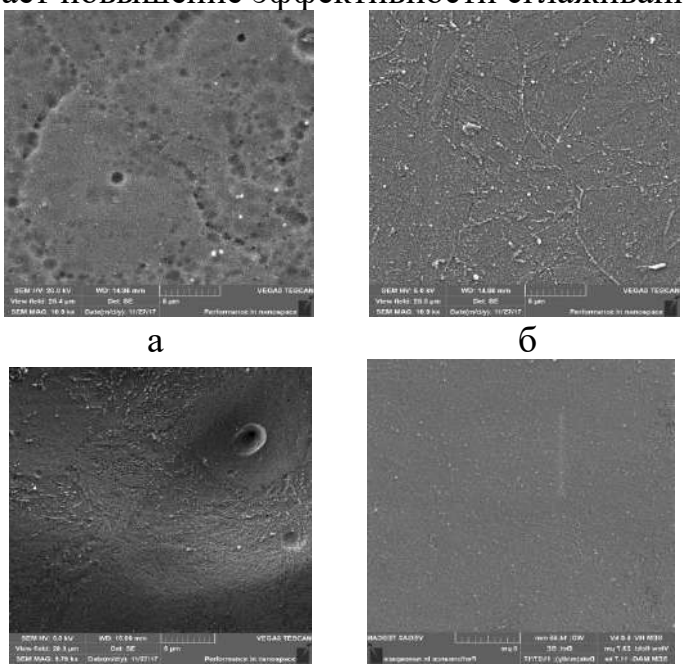


Рис.1. Изображения поверхности образцов из сталей Ст25Х3М3НБЦА (а, б) и Ст30ХН2МФА (в, г), полученные на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SBH, после электрополирования в растворе с добавкой триэтаноламина при температурах 40°С (а, в) и 65°С (б, г)

Исследование взаимодействия древесины с ПВС

Шумилова Е.Ю., Голод А.В., Бовина А.Е., Нещадимова Е.А., Протопопов А.В.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
E-mail: a_protopopov@mail.ru

Целью нашей работы являлось получение термопластичных композиционных материалов из отходов растительного происхождения, в частности древесных опилок и лигнина. В ходе нашей работы мы проводили взаимодействие опилок древесины осины или сульфатного лигнина с ПВС.

Сырьем в нашей работе был сульфатный лигнин производства Архангельского ЦБК. Так же использовали древесину осины фракцией от 0,3мм.

Древесину и лигнин предварительно активировали в растворе щелочи. Активация происходит в результате мерсеризации растительного сырья и состоит из смешения для достижения относительной однородности и постоянства свойств направляемого на взаимодействие растительного продукта с ПВС.

Полученные продукты очищали от избытка щелочи ацетоном. При высаживании в ацетон образовывался гель, который был устойчивым и расслаивался от ацетона. Данный факт позволяет сделать заключение об образовании химических связей между ПВС и древесиной или лигнином и получением продуктов с высокой гидрофильностью.

Все полученные продукты характеризуются высокой влагопоглощающей способностью. По истечении двух месяцев образцы продолжают набирать влагу и, высушенные предварительно до абсолютно сухого состояния продукты, после сорбции влаги образуют устойчивый гель.

Список литературы

[1] Белова А.В., Юданова Т.Н., Гальбрайх Л.С. Получение биологически активных целлюлозных волокон, модифицированных обработкой ксибетеном-цел© // Химия растительного сырья. АлтГУ. 2010. №4. С. 11–15.

[2] Тлупова З.А., Жанситов А.А., Эльчепарова С.А. , Хаширова С.Ю. Новые композиционные материалы на основе микрокристаллической целлюлозы и акрилатных производных гуанидина // Фундаментальные исследования. 2012. № 11 (часть 3). С. 739-743.

[3] Абаев Ю.К. Раневые повязки в хирургии Производство, состав и свойства, применение// Медицинские новости, ЮпокомИнфоМе. 2003. №12. URL: http://www.mednovosti.by/journal.aspx?article=2502

Влияние комплексообразования проявителя с фенолформальдегидной смолой на свойства фоторезистивных масок

Щелоков М.А., Котомина В.Е., Зеленцов С.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: mr.shchelokov@mail.ru

Процесс производства полупроводниковых приборов состоит из множества производственных операций. Проявление является одной из определяющих стадий фотолитографии в производстве изделий микроэлектроники. Точность воспроизведения элементов микросхемы, зависит от зарождения и размещения элементов схемы в пленке фоторезиста. Одним из способов управления размерами элементов изображения, формируемых в фотолитографии, является модификация состава проявителя и изменение условий проявления (состав, температура, pH раствора и т.п.).

Целью нашего исследования было изучение влияния различных факторов проявителя на размер элемента формируемого изображения.

Полученные нами результаты экспериментов с проявителями различной химической природы позволили заключить, что для повышения качества проявителя необходимо постоянство pH раствора, причем наиболее предпочтительными являются значения 8-9.

Обеспечение концентрации гидроксильных ионов на постоянном и достаточно низком уровне улучшает качество фоторезистивной маски.

Одним из наиболее простых и действенных способов увеличения разрешающей способности на стадии проявления является модификация состава проявителя за счет введения добавок. Можно использовать добавки различной химической природы, играющие роль смачивателей, эмульгаторов, комплексообразователей. В качестве такой добавки мы использовали глицерин. Глицерин может выступать в роли ПАВ, действие которого заключается в снижении поверхностного натяжения и улучшения смачивания экспонированных участков фоторезиста для лучшего их удаления в процессе проявления.

Фотокаталитическое окисление красителей в присутствии диоксида титана

Щепина И.Л., Кропачева Т.Н.
Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия
E-mail: i.schepina2013@yandex.ru

Выброс красителей в водоемы приводит к увеличению загрязнения воды, которое влияет на всю экосистему, включая растения, животных и людей. Относительно новым методом удаления органических веществ является их фотокаталитическое окисление с использованием полупроводниковых катализатором под действием УФ или видимого света. Наиболее подходящим катализатором является диоксид титана TiO_2 [1], однако, коммерческие препараты TiO_2 зачастую не проявляют фотокаталитической активности, ввиду того что в их составе преобладает рутил. В связи с этим, в настоящей работе была разработана методика получения высокоактивного наноразмерного TiO_2, кристаллической модификации анатаз, основанная на реакции щелочного гидролиза $TiCl_4$ ($TiCl_4 + 4NH_4OH \rightarrow 4NH_4Cl + Ti(OH)_4$, $Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 + 2H_2O$).

Фотокаталитические свойства анатаза были исследованы на примере окисления распространенного красителя – метиленового синего (МС). УФ-облучение растворов МС приводит к его глубокому окислению, сопровождающемуся обесцвечиванием раствора (рис. 1а). В присутствии анатаза, в отличие от рутила, наблюдается значительное ускорение фотоокисления МС (рис. 1б).

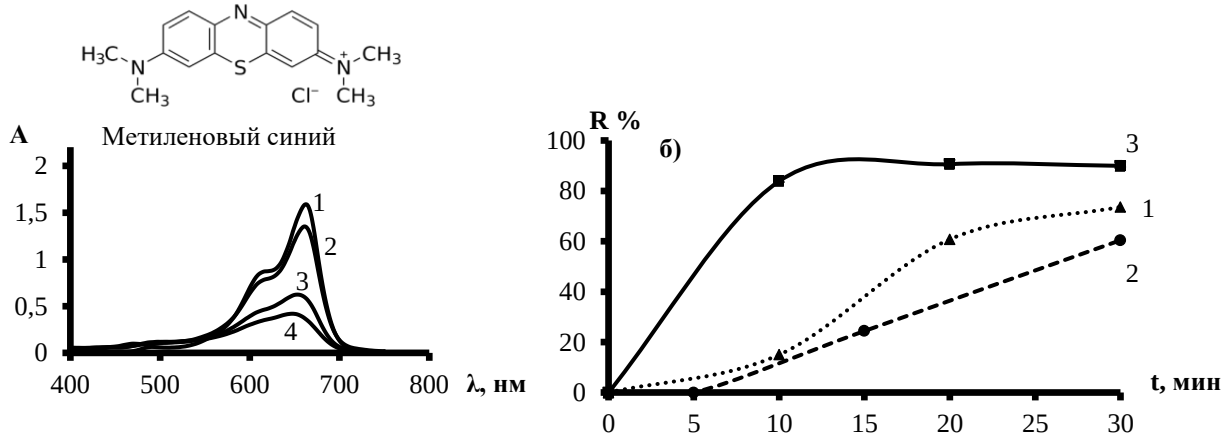


Рис. 1 (а) Изменение спектров поглощения МС по мере увеличения времени УФ-облучения (от 1 к 4). (б) Зависимость степени фотоокисления МС от времени в отсутствие TiO_2 (1), в присутствии TiO_2/рутил (2), в присутствии TiO_2/анатаз (3). C(МС)=8 мг/л, C(TiO_2)=0.5 г/л, pH=6.

С увеличением дозы анатаза от 0 до 1.5 г/л степень фотокисления МС (8 мг/л) за 15 мин УФ-облучения возрастает с 30% до 100%. Оптимальными для фотокаталитического окисления являются растворы МС с pH<4 и pH>10.

Список литературы

[1] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. // Chem.Rev. 1995. V.95. P.69-96.

Оценка эмульгирующей способности и коллоидно-химических свойств ПАВ, перспективных для получения буровых растворов

Яковец Н.В., Шемет Ю.Н., Козинец Т.А.
Институт общей и неорганической химии НАН, Минск, Беларусь
E-mail: yakov25@tut.by

Цель данной работы – изучить поведение поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела фаз воздух/жидкость в водной и органической среде, оценить их эмульгирующую способность для получения буровых растворов в виде концентрированных эмульсий I и II рода.

В качестве эмульгаторов и стабилизаторов дисперсной системы использовались ПАВ1 катионной природы – смесь аминопроизводных жирных кислот рапсового масла, $\sigma_{ККМ}$=35,6 мН/м; ПАВ2 неионной природы – полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат, $\sigma_{ККМ}$=34,8 мН/м.

По изотермам растворов ПАВ определены их коллоидно-химические свойства: предельная адсорбция на границе раздела, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), свободная энергия адсорбции Гиббса, поверхностная активность и др. Значения гидрофильно-липофильного баланса для исследуемых ПАВ составляют 13 и 15 соответственно, а следовательно, по шкале Гриффина они относятся к эмульгаторам эмульсий I рода и к моющим веществам.

Результаты измерения поверхностного натяжения водных и органических растворов данных ПАВ (ω=1-2 мас.%) методом Дю-Нуи на границе раздела жидкость/газ при 20 ± 1 °С на процессоре-тензиометре К100 МК2 показали, что для эмульгирования лучше использовать водные растворы ПАВ1, чем ПАВ2, поскольку у них поверхностное натяжение (σ=27,306 и 27,340 мН/м), и оно более близко к поверхностному натяжению дизельного топлива (σ=27,962 мН/м), чем поверхностное натяжение аналогичных растворов ПАВ2 (σ=35,524 и 33,218 мН/м), что будет способствовать протеканию процесса самопроизвольного эмульгирования методом in-situ и не позволит смеси этих жидкостей разделиться, как только прекратится механическое диспергирование на лопастной мешалке IKA RW 20 digital (скорость вращения ~ 700-800 min^{-1}). При этом на межфазной границе раздела фаз происходит резкое снижение свободной поверхностной энергии системы и солюбилизация дизельного топлива мицеллярными растворами ПАВ и их смесями, что приводит к образованию структурированной коллоидной эмульсионной системы. Чем ниже поверхностное натяжение на границе раздела фаз, тем, вероятно, мельче капли, и тем более устойчивы за счет структурно-механического барьера к коалесценции полученные эмульсионные буровые растворы.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Х17М-002).

Исследование кислотно-основным методом поверхности смолисто-асфальтеновых веществ, модифицированных поверхностно-активными веществами

Яковец Н.В., Опанасенко О.Н., Крутько Н.П.
Институт общей и неорганической химии НАН, Минск, Беларусь
E-mail: yakov25@tut.by

Отложение смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) из тяжелых нефтяных продуктов на поверхностях нефтепроводов, сепараторов и теплообменников является одной из актуальных проблем в промышленности. Отложения увеличиваются в результате химических, механических или электрических процессов, которые приводят к флокуляции и осаждению асфальтенов. Наиболее перспективным направлением в решении этой проблемы является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые, модифицируя межфазные границы раздела в нефтяных дисперсиях, изменяют поверхностное натяжение (свободную поверхностную энергию) твердых асфальтеновых частиц, характеризующихся мозаичной поверхностью, увеличивают устойчивость дисперсий, замедляют процессы седиментации и флокуляции в системе. С использованием автоматического прибора «Процессор-тензиометр К100 МК2» (KRUSS GmbH, Германия) и программы LabDesk™ были исследованы поверхностные свойства и установлены константы капиллярности [1] порошкообразных САВ (65,2 % асфальтенов и 34,8 % смол). По результатам определения углов смачивания тестовыми жидкостями кислотно-основным методом рассчитано поверхностное натяжение САВ, модифицированных амино- и оксиэтилированными ПАВ ($C_{масс.}$=1 %), которое представляет собой комбинацию дисперсионной, кислотной и основной энергетических составляющих. Данный метод основан на кислотно-основной теории Льюиса и предполагает, что при межфазном взаимодействии кислотные группы одной фазы взаимодействуют с основными группами другой [2]. На основании полученных результатов определены константы Гамакера для САВ в среде гексана и толуола, а также их полярность. Методом ИК-спектроскопии оценены адсорбционные взаимодействия ПАВ с дисперсными частицами асфальтенов в тяжелых нефтяных дисперсиях.

Полученные результаты позволили определить поверхностные свойства САВ, установить различия в модифицирующем действии ПАВ разного химического строения на мозаичную гидрофобную поверхность асфальтенсодержащих образцов.

Список литературы

[1] Lorek A., Paszuski M. // Chemistry&chemical technology. 2007. № 3 (1). P. 165-173.
[2] Zenkiewicz M. // Journal of achievements in materials and manufacturing engineering. 2007. № 1 (24). P. 137-145.

Влияние концентрации поливинилпирролидона на межмолекулярные взаимодействия в тройном нанокомпозите с наночастицами селена и дауномицином

Яковлев И.В.[1], Боровикова Л.Н.[2], Писарев О.А.[1,2]
[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: yakovlev.iliya@gmail.com

Изучение механизмов межмолекулярного взаимодействия наночастиц с антрациклиновыми антибиотиками и биосовместимыми полимерами, позволит создать новые противоопухолевые препараты, обладающие высокой селективностью и низкой токсичностью. Цель работы – исследование влияния концентрации поливинилпирролидона (ПВП) на межмолекулярные взаимодействия в тройном нанокомпозите с наночастицами селена (НЧ-Se) и противоопухолевым антибиотиком дауномицином (ДМ). Были исследованы два возможных способа (I и II) проведения синтеза НЧ-Se по реакции в присутствии ДМ и ПВП при атмосферном давлении и температуре 20°С

$$H_2SeO_3 + 2C_6H_8O_6 \rightarrow Se + 3H_2O + 2C_6H_6O_6 \quad (1)$$

Способ I и заключался в предварительной стабилизации НЧ-Se полимером с последующим введением ДМ, способ II реализовывался путем предварительного образования комплекса между ДМ и ПВП с последующим восстановлением селена по реакции (1). Были синтезированы нанокомпозиты C_{Se} = 0,05мг/мл и $C_{ДМ}$ =0,05мг/мл, а концентрация ПВП изменялась: $C_{ПВП}$=0,5; 1,0 и 1,5 мг/мл. На рис. 1 представлены оптические спектры поглощения для систем, синтезированных обоими способами.

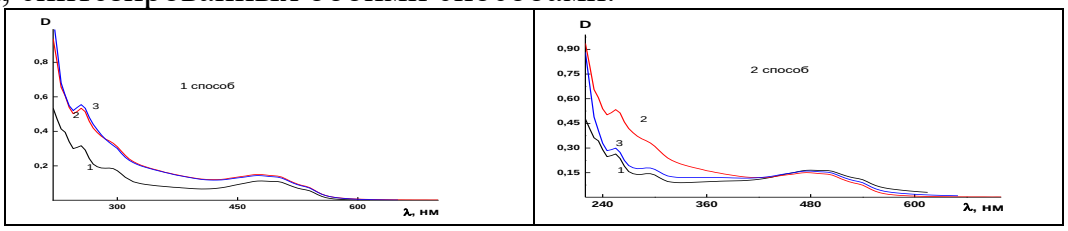


Рис. 1. Спектры оптического поглощения наносистем синтезированных 1 и 2 способом: 1 - $C_{ПВП}$=0,5 мг/мл; 2- $C_{ПВП}$=1 мг/мл; 3 - $C_{ПВП}$=1,5 мг/мл.

Анализ спектров поглощения показывает, что изменяя концентрационное соотношение в нанокомпозите Se - ПВП - ДМ можно регулировать межмолекулярные взаимодействие между ПВП и ДМ в тройной системе. Это может быть водородная связь фенольных гидроксильных групп третьего кольца ДМ с ПВП (290 нм) (кр. 1- 1 способ или кр. 2, 3 – 2 способ). Или взаимодействие ПВП с карбонильными группами второго кольца (234 нм) и с бензольным кольцом (252 нм) ДМ (кр 2 и 3 -1 способ и кр.2 – 2 способ).

Такой подход позволяет образовывать комплексы с оптимально проявленным межмолекулярным взаимодействием по определенным группам антрахиноидного агликона даунорубицинона ДМ.

Разработка энергоэффективной технологии удаления кислых газов в мембранном аппарате типа «мембранная колонна»

Янбиков Н.Р., Атласкин А.А., Трубянов М.М., Воротынцев И.В., Дроздов П.Н., Воротынцев В.М.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
E-mail: nailyanbikov@gmail.com

В связи с нарастающими энергетическими и экологическими проблемами, природный газ и биогаз выступает в качестве чистого альтернативного источника энергии и химического сырья и его потребление в мире стремительно увеличивается. Однако, существует необходимость очистки природного газа от примесей кислых газов, к которым относятся в основном, диоксид углерода и сероводород, которые оказывают коррозионное воздействие на трубопроводы, приводят к уменьшению теплотворной способности природного газа.

Традиционно, для удаления кислых газов применяется метод химической сорбции с использованием специальных химических соединений – аминов. Аминовая очистка — это достаточно эффективный метод имеющий, однако, ряд серьёзных недостатков, таких как: высокая коррозионная активность самих аминов, дополнительные затраты, связанные с улавливанием и регенерации сорбента, деструкция, попадание воды в газовый поток и образование химически активных побочных продуктов. Поэтому на сегодняшний день задача поиска и создания новых подходов к решению задачи удаления кислых газов актуален. Альтернативным решением, предлагаемым для реализации в настоящем проекте, является использование однокомпрессорного мембранного каскада типа «непрерывная мембранная колонна». Такой аппарат концептуально повторяет традиционные дистилляционные колонны в их принципах разделения, где газовая смесь непрерывно разделяется, создавая два противоточных контура, один из которых постоянно обогащается легкопроникающим компонентом через высокопроницаемую мембрану. Процесс разделения газовой смеси протекает без фазовых переходов, не требует подведения или удаления тепла, а аппарат характеризуется простотой аппаратурного оформления, обладает легко-масштабируемой конструкцией, а энергозатраты сводятся к потреблению электроэнергии вакуум-компрессором. Предварительная экспериментальная оценка эффективности разделения на примере удаления примеси CO_2 1%об. из смеси CH_4/CO_2 показала перспективность использования такого аппарата. Чистота конечного продукта составила 99.997%об. и 99.93%об. при степенях выделения продукта равной 15% и 80% соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) в рамках проекта № 16-38 60174 мол_а_дк и Гранта Президента Российской Федерации (МК-2924.2017.8).

Получение концентрата из мелассы с помощью водоотнимающего реагента

Яруллина А.Д., Файзуллина Н.Р.
Стерлитамакский филиал БашГУ, Стерлитамак, Россия
E-mail: mira1397@mail.ru

При производстве сахара из свеклы образуется большое количество отходов (жом, меласса, дефекат), которые могут в дальнейшем служить сырьем для получения некоторых химических продуктов.

Одним из наиболее важных и широко используемых отходов сахарного производства является меласса. Она представляет собой вязкую темно-бурую жидкость с характерным запахом. Состав мелассы варьируется в зависимости от времени хранения продукта; в свежей, неразбавленной мелассе содержится 50% сахара, 20% воды, 14% азотистых соединений, 11% угля и 5% других органических веществ. Меласса находит применение в производстве хлебопекарных дрожжей, спиртов, кормовых кислот лизина и метионина, добавок к комбикормам. Однако есть один существенный недостаток – срок хранения. В жидком состоянии меласса не может храниться длительное время ввиду избыточного содержания в ней моносахаридов, азота и воды, которые под воздействием температур способствуют протеканию меланоидиновых реакций. Именно поэтому возникает необходимость получения концентрата из мелассы [2]. На сегодняшний день известно несколько способов получения концентрата из мелассы. Например, добавление соединений кальция [1], соевого шрота в мелассу способствует ее длительному хранению без изменения качеств [2]. Нами же в качестве водоотнимающего реагента был использован пищевой продукт. Изначально брали мелассу и водоотнимающий реагент в соотношении 1:3, перемешивали, получая при этом порошкообразную мелассу. С целью уменьшения расхода водоотнимающего реагента и увеличения выхода готового продукта, к мелассному концентрату прибавляли дополнительное количество жидкой мелассы. С каждым последующим добавлением мелассы время сушки концентрата увеличивалось.

После высушивания концентрата в течение пяти дней прекратили добавление жидкой мелассы к концентрату и рассчитали соотношение мелассы и водоотнимающего реагента, которое составило 17:1. Такое соотношение обеспечивает низкую себестоимость полученного концентрата.

Список литературы

[1] Пат. RU 2295256 C1, МПК A23K 1/02. Способ получения сухого мелассного концентрата для сельскохозяйственных животных и сухой мелассный концентрат для сельскохозяйственных животных / Л.А. Устынюк, Ю.А. Кручинин. – №2295256, кл. A23K 1/02, 2007.

[2] Файзуллина Н.Р., Абдрашитов Я.М., Шукаев А.В. Получение мелассного концентрата с целью длительного хранения // Доклады Башкирского университета. 2016. Т. 1. С. 675-681.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Akhmetshina A.A.	432
Ashurova Sh.A.	429
Bakirova E.R.	33
Batyeva E.S.	36
	37
	38
Butovskaya G.V.	32
Cheshmedzhieva D.	333
Chigorina T.M.	29
	430
Crespo J.	128
	189
Dobysh V.A.	32
Drozd K.V.	371
Dubrovsky D.I.	268
	272
	273
Dudev T.	333
Egorov D.I.	29
Eichman C.	428
Fayoumi A.	30
Fedorenko A.A.	31
	32
G’aniev B.Sh.	429
Galieva K.A.	273
Ganieva L.R.	269
Hamzayeva G.N.	35
Ikaeva A.T.	430
Ishikawa T.	275
Kabirova L.R.	268
	269
	270
	271
	272
Kawai-Yamada M.	275
Kinzhalov M.A.	34
Kosihina Y.K.	269
	270
	271
Larkina A.A.	431
Lyubov D.M.	30
Manin A.N.	371
Marqu S.R.A.	372
Mechergui A.	432
Mustakimov R.A.	33
Nabais R.	128
Neves L.	128
Nguyen T.K.	34
Nikonova N.A.	268
	272
	273
Nizamov I.D.	36
	37
	38
Nizamov I.S.	36
	37
	38
Osmanova S.N.	35
Pastukhov V.I.	372
Plashyhin S.V.	433
Polotskaya G.A.	431
Pulyalina A.Yu.	431
Qasimova L.Kh.	35
Rebocho A.	189
Rockenbauer A.	372
Sadaev A.A.	373
Sadaeva A.A.	375
Salikhov R.Z.	36
	37
Sami L.	428
Semenyuk N.V.	433
Shumatbaev G.G.	36
	37
Shundrin L.A.	372
Skvortsova I.	374
Smirnov A.A.	375
Stepanova K.A.	274
Steshin M.O.	275
Suleymanova S.A.	35
Tagiyeva Sh.F.	35
Tataurov M.V.	431
Timushev I.D.	38
Tkachenko E.I.	434
Toikka M.A.	374
	375
Toshev N.	333
Trifonov A.A.	30
Trofimova M.A.	373
Vorotyntsev I.A.	432
Yakimov V.Yu.	38

Zaporozhets J. 435
Zilberg R.A. 268
269
270
271
272
273
Абдрашитов Я.М. 173
Абдухалилов О.М. 510
Абраменко В.Л. 225
Абросимова С.М. 214
Авакова Е.О. 496
Агаева С.А. 248
Агафонов А.В. 366
Агафонов М.А. 39
Агеенко Е.И. 276
Акимов М.Г. 122
Акимова Е.С. 40
Аксенова В.В. 193
422
Аксенова Н.А. 41
Александров А.А. 215
Александрова Д.А. 277
308
Алексеев А.В. 278
Алексеева А.А. 168
Алексеева Ю.В. 216
Аленхан М.Ж. 334
Алиева Н.М.З 248
Аликин М.Б. 436
437
Аликина Ю.А. 25
376
Аллаяров С.Р. 209
Алпатова В.М. 42
Алыева А.Б. 43
213
Альфонсов В.А. 395
Амантаева Т.Б. 115
Аминова Э.К. 44
Амонова М.М. 279
280
Амосов А.А. 10
377
388
Ананенкова А.Р. 335
Андранович О.С. 438
499
522
Андреева Я.А. 378
Антина Е.В. 355
22
337
Антина Л.А. 339
368
Антипова Е.Н. 476
Антонюк С.Н. 540
404
Апрятина К.В. 40
190
Аракелян А.Г. 439
Аристархова Д.В. 45
Арнт Д.Г. 440
Арнт О.В. 440
Артемов А.Н. 41
188
Артемьева А.С. 50
Арутюнов Б.А. 404
Асан Н.Е. 115
Асхабова З.А. 441
Атаджанов Ш.Ю. 244
Атласкин А.А. 556
Аукадиева С. 113
Аукадиева С. 114
Афаунов А.А. 402
Ахмадеев А.Р. 379
Ахмедов В.Н. 163
Ахметбек Е.К. 116
Ахметшина А.Р. 426
Баберкина Е.П. 277
308
Бабий К.А. 331
Бабитова Е.С. 336
Багдасарян Н.С. 503
Баевский М.Ю. 361
Базанов А.А. 46
Базуева М.В. 217
Базунова А.А. 47
Базунова М.В. 201
Баклашкина К.А. 442

Балкарова Ж.Б. 218
Балуева К.В. 219
253
Баранников В.П. 350
Баранников М.В. 48
Барановская В.Б. 340
Барановский Е.М. 281
Баринов А.А. 49
Батенькова А.С. 240
Батиста де Карвальо Л.А.Е. 444
Батманова Т.В. 380
Бахвалова Е.С. 381
Баян Е.М. 260
457
482
513
Безднин А.Е. 382
Безуглов В.В. 122
Бекназарова И.Х. 315
Беликов М.Ю. 15
90
Белинская Н.С. 466
Белов К.В. 444
Белова А.В. 383
Белова Е.В. 443
497
Белышева Л.Л. 313
Беляков В.В. 277
308
Берёзин А.С. 364
Березин М.Б. 339
368
390
Берестева Ю.В. 285
Беспалова Г.Н. 136
Бессмертных-Лемён А.Г. 83
Бетнев А.Ф. 119
Билык А.П. 476
Бирюков А.И. 380
Бичан Н.Г. 243
355
Благин Р.Д. 220
Бобкова Ю.А. 445
Бобылев Н.С. 446
Бовина А.Е. 550
Богданов И.А. 503
Богданова С.А. 209
Боевская Е.А. 404
Бойцова Т.Б. 335
Болатбай А. 113
Болдин М.С. 218
Борисов А.В. 202
69
Боровикова Л.Н. 108
144
405
407
425
480
501
518
555
Бочаров П.С. 337
Брагина Н.А. 42
Бритвина А.С. 221
Брук Л.Г. 385
402
Брюзгина А.В. 19
224
Брянский Б.Я. 331
Бубеннов С.В. 50
Бубнова К.Е. 354
367
Будникова Ю.Г. 395
Будруев А.В. 73
74
157
158
Букова И.В. 51
52
Буланов Е.Н. 231
259
516
Буланова С.А. 326
447
Булгаков Р.Г. 370
Булина Н.В. 498
Бурдюкова Т.О. 53

	55
Бурилов А.Р.	130
	165
Буркеев М.Ж.	113
	114
Буркеева Г.К.	114
	113
Бурлакова А.В.	476
Бурова Г.О.	448
Бутина Ю.В.	16
Бутрина О.В.	222
Быков Ф.А.	464
Быкова Н.А.	384
Быковский Д.В.	54
Бюхнер Б.	395
Вавилов Е.С.	449
Вавилова А.С.	53
	55
	135
	184
Ваганова Л.Б.	56
	124
	167
	495
Вагина Д.С.	493
Валиев Р.И.	57
Вандюкова И.И.	386
Василенко К.А.	450
Василец Е.П.	440
Васильев А.Д.	451
Васильев В.Д.	59
Васильев В.С.	282
Васильев Н.А.	60
Васильева А.А.	250
	251
Васильева Д.А.	58
Васина Я.А	309
	91
Вашурин А.С	82
	18
Везо О.С.	61
Велиуллаева А.У.	452
Вельмужов А.П.	11
Веревкин С.П.	529
Веселова Е.В.	283
Визен Н.С.	330
Визнер А.С.	224
Вилкова И.С.	385
Висурханова Я.А.	453
	454
Вишенкова Д.А.	20
	284
Вишневская О.В.	455
	456
Вишневский В.В.	455
	456
Владимирцева Е.Л.	441
	485
	547
Вознесенский Э.Ф.	455
	456
Войташ А.А.	285
Войтович Ю.В.	62
Волкова Л.Д.	470
Волкова М.А.	338
Волкова М.Г.	457
Волкова Н.Е.	217
	240
	379
	546
Вологжанина А.В.	252
Володина Н.Ю.	286
Володько Д.Т.	63
Волошина А.Д.	185
Воронин А.П.	60
Воронин Р.А.	458
Воронцова А.С.	64
Воротынцев А.В.	234
	239
	241
	490
Воротынцев В.М.	426
	532
	556
Воротынцев И.В.	128
	171
	189
	426
	479
	556

Вьялкин Д.А. 339
Гаврилов М.Д. 455
456
Гаврилова Е.Л. 415
Газеева Д.Р. 370
Газиева Г.А. 58
Газизов А.С. 130
165
Газизянова А.Р. 459
Гайсина В.Н. 44
Галимов Д.И. 370
Галяметдинов Ю.Г. 63
87
96
131
196
348
360
394
Гамов Г.А. 393
Ганущак Ю.В. 225
Ганькова К.Л. 287
Гарипов Р.М. 68
210
Гарифуллина Л.Р. 142
Гаркушин И.К. 378
Гафиятуллина С.И. 460
Гашевская А.С. 288
Гашникова А.В. 393
Герасимов А.И. 289
Герасимов Н.Г. 112
Герасимова Д.П. 386
Гиричева М.А. 65
Гиричева Н.И. 350
354
367
Гиясов А.Ш. 315
Глазков М.А. 387
Глухова И.О. 226
Говди А.И. 191
Голикова А.Д. 401
Голованчиков А.Б. 523
Головачев И.Б. 379
Голод А.В. 550
Голосман Е.А. 404
Голубева О.Ю. 25
376
Гончарова К.Л. 66
Горбунова Ю.Г. 83
Горенинский С.И. 461
Горончаровская И.В. 67
Грачёва Ю.А. 170
Грецкая Н.М. 122
Гречухина К.С. 59
Григорьев А.Ю. 68
210
Григорьева Д.Д. 542
Григорьева Н.Г. 50
Григорьева О.П 227
Гришин Д.Ф. 164
43
56
124
127
167
495
Гришин И.Д. 71
94
100
150
180
Гришин С.С. 277
308
Гришина М.М. 69
Гришина Н.Ю. 41
Грубов Р.Е. 290
317
Груздев А.В. 70
Грушин П.Н. 71
Губайдуллин А.Т. 415
Гуляев Р.О. 461
Гурина Г.А. 72
Гусар А.О. 291
Гусарова Е.В. 10
377
388
Гусейнова М.А. 462
Гущин А.В. 45
65
98

548
Гущина А.А. 277
308
Гущина А.С. 423
Давлетбаева А.Р. 80
81
Давыдов Д.А. 73
74
157
158
Давыдова Т.М. 17
147
Даниленко Н.В. 461
Данилкина Н.А. 191
Данилова Е.А. 16
Дворецков Р.М. 340
Дворко И.М. 504
Дегтяренко А.И. 341
346
347
358
Делягина Е.С. 39
Демидов Д.Н. 228
Демидов П.А. 463
Демидова Ю.В. 463
Демьянцева Е.Ю. 438
522
545
Дергачева М.Б. 526
527
Дёрина К.В. 292
293
Дерягина Т.В. 389
Джавадзаде А.А. 248
Джумаева А.Э. 464
Дзагахова А.В. 465
Дидоренко Е.Г. 229
Дмитриев В.С. 208
Догадаева С.А. 390
Догадина А.В. 95
Додонов В.А. 75
Доктор М.А. 76
Долгов И.Р. 466
Доманина Е.Н. 77
Домингуш Л.Ж.Ж. 294
Дороватовский П.В. 252
Дорожко Е.В. 288
Дорофеев В.В. 219
Дранков Д. 391
Дремичева Е.С. 9
Дробков А.В. 78
Дрозд К.В. 79
Дроздов П.Н. 426
556
Дронова М.Г. 467
Дулмаев С.Э. 80
81
172
Дусметова Г.И. 448
Дышин А.А. 368
Дьякова А.В. 19
Дюсекеева А.Т. 230
Евсеев А.К. 67
Егоров Д.М. 95
Еделева М.В. 93
Елизаров И.Д. 231
Елипашева Е.В. 320
Елохова А.А. 19
Ельчищева Ю.Б. 282
Емельянова Ю.В. 502
Енакиева Ю.Ю. 83
Енгалычева М.И. 402
Еремина А.А. 148
Ересько А.Б. 285
Ерзунов Д.А. 82
Ермишкина А.Ф. 534
Ершов О.В. 208
Ершова А.О. 392
Есина О.А. 496
Ефанова О.Ю. 468
Ефремова А.А. 68
210
Жакина А.Х. 440
Жанахова А.Н. 469
Железнова К.А. 295
Жигилева Е.А. 83
Жукова Л.Ю. 101
Жумадуллаев Д.А. 470
Журавлева Е.В. 488
Заборцева Ю.А. 151

Завалишин М.Н. 393
Задорожный Е.М. 296
Закарина Н.А. 470
Закиров И.Н. 172
Закирова Л.Ю. 539
Замятин О.А. 242
246
264
Замятина Е.В. 246
264
Занина И.О. 96
Запорожец А.А. 50
Запорожец Ю.А. 471
Зарубина И.С. 107
Зарцын И.Д. 478
Захарова А.О. 394
Захарычев Д.В. 386
Захарьевич Д.А. 380
Звягинцева М.Е. 293
Зейналова С.З. 84
132
Зеленкова Т.Н. 473
Зеленцов С.В. 341
346
347
356
358
551
Зернова Н.С. 474
Зиганшина А.А. 85
Зидиханова Л.Ф. 86
Зильберг Р.А. 314
Зимин Ю.С. 400
412
413
Зимина А.С. 138
139
Зимина М.В. 87
Зимнуров А.Р. 509
Зубавичус Я.В. 252
Зуев Ю.Ф. 63
Зырянова П.И. 88
Ибатуллин И.М. 460
Ибрагимов Р.Г. 455
456
Иванкина О.М. 321
Иванов С.Н. 342
Иванова Н.М. 453
454
Ивлева Е.М. 475
Ившин К.А. 395
Игитханян А.Э. 298
Игнатова А.В. 342
Игнатова К.Ф. 233
Игумнов М.С. 476
Иевлев М.Ю. 15
90
Изместьев А.Н. 58
Ильина Е.В. 85
Ильиных А.С. 297
Ильичев Д.А. 48
Ионова А. 91
Иртегова И.Г. 406
Исмаилова А.И. 92
Исмоилова Г.С. 400
Ишмуратов Г.Ю. 142
Кадиров М.К. 507
Кадомцева А.В. 186
Казаков В.Г. 520
Кайль В.И. 295
Калачикова П.М. 155
Калашникова Т.А. 25
376
Калетина П.М. 93
Кальтенберг А.А. 94
Камалов А.Н. 460
Каморин Д.М. 419
Каморина С.И. 419
Канунникова О.М. 193
422
Капитанова Е.И. 318
Карапетян Д.Д. 298
Карасева И.Н. 396
Карпов А.Б. 468
Карпова С.Г. 194
Карсункина А.С. 299
Каскевич К.И. 95
Касымова М.С. 334
Касьянов З.В. 300
301

Катаев В. 395
Катаева О.Н. 395
Кашина Е.С. 96
Каюмов А.Р. 200
Кечина Е.В. 156
Киличев К.С. 161
Ким К.Б. 476
Ким О.К. 470
Кимбаев К.М.-Ж. 97
Кимяшов А.А. 397
Кинжалов М.А. 6
148
Кипелкин Е.И. 98
Киппер А.И. 480
Кипятков К.А. 414
Киргина М.В. 466
Киреева Ю.Г. 99
Кириллов Е.В. 261
Кисель А.А. 72
Климова Т.А. 153
154
Кнупфер М. 395
Князев А.В. 10
181
216
228
231
235
259
262
516
Князев С.Ю. 331
Князева И.Р. 508
Князева Н.А. 100
Князева С.С. 10
377
388
Ковалев П.Е. 477
Коваленко А.Е. 277
Коваленко Д.А. 101
Ковина В.А. 302
Кожахмет М.К. 116
Козадерова О.А. 476
Козина М.А. 102
Козина Т.А. 103
Козинец Т.А. 553
Козленко А.С. 104
Козлов А.М. 484
Козлова Е.А. 232
Козлова О.В. 500
509
524
Козлова О.К. 343
365
Койфман О.И. 136
145
Колесников А.В. 380
Колесникова А.И. 67
Колесниченко И.Н. 298
Колякина Е.В. 43
164
213
Комарова Е.С. 478
Комб С. 62
Комин А.В. 101
Комшина М.Е. 233
237
Кондрашина К.А. 479
Коновалова Н.В. 42
Кононова Е.Г. 42
Копцева Т.С. 75
105
Кораблёв И.А. 548
Кореновская А.В. 344
345
Корепанова Е.Н. 106
Корнев В.И. 106
254
Коробкина А.А. 80
172
Коротаев М.С. 49
107
Коротких Е.М. 108
480
Короткова Н.А. 109
Коротнева И.С. 112
198
Корчагина Т.К. 66
Коршунов А.О. 481
Коршунова В.А. 103

Корыстина Л.А. 54
Косенко Н.Ф. 387
427
451
Космачева К.Д. 346
347
358
Костеникова А.С. 482
Коткова П.С. 398
Котов С.В. 303
Котомина В.Е. 551
Кофанов Е.Р. 134
Кошелева Ю.Г. 483
484
Кравченко М.А. 485
Кравченко М.В. 110
Крайкин В.А. 57
Крайнов А.А. 348
Крайнов Д.С. 349
Красильникова Ю.А. 304
Красноперова О.С. 111
Крашенинникова О.В. 216
262
516
Кривач А.Ю. 486
Кривошеева А.С. 487
Кривошеева О.П. 76
Кривцова К.Б. 88
89
125
182
Кривченко Н.В. 533
534
Критская А.Ю. 390
Кропачева Т.Н. 459
552
Крупская Ю. 395
Крутов И.А. 415
Крутько Н.П. 554
Кручинина Н.Е. 328
330
Крылов В.А. 310
320
447
Крымова В.В. 399
Крысанов В.А. 511
Крюкова А.С. 112
Ксенофонтов А.А. 22
337
355
Куваева А.О. 305
Кувшинова А.Г. 306
Кудайберген Г.К. 113
114
Кудайбергенов Н.Ж. 115
116
Кудаярова Т.В. 16
Кужелев И.А. 233
Кузин Е.Н. 328
330
Кузина Т.Ю. 117
Кузинкина М.И. 19
Кузнецов Д.Р. 120
195
Кузнецова Д.А. 118
Кузнецова К.А. 119
Кузнецова Ю.Л. 159
Кузьмина И.А. 338
Кузьмина Н.С. 121
145
Кукушкин А.А. 151
Кулевич В.П. 488
Кулик Я.А. 229
Куликов А.Д. 234
241
490
Куликова А.А. 489
Кулыгин А.А. 492
Куранов Д.Ю. 307
Куранова Н.Н. 423
Курбангалиева А.Р. 85
120
175
195
200
207
386
Курбанова Д.М. 277
308

Курбатов В.Г. 26
64
Курбатов В.Г. 525
Курбатова М.С. 350
Курис Ю.Е. 493
Курманова А.Ф. 343
344
345
351
352
365
Курунина Г.М. 321
Курязов Р.Ш. 160
161
Кутепов Б.И. 50
Кутжанова К.Ж. 343
344
345
352
365
351
Кутлугильдина Г.Г. 412
Кутьин А.М. 219
253
Кушакова Н.С. 183
Кушназаров П.И. 315
Кыдыралы А.Б. 352
Лавлинская М.С. 54
176
179
Лавренов Д.А. 236
Лавренова Ж.А. 235
Лаврентьев И.В. 229
Лаврентьева О.В. 378
Лаврова А.В. 122
Лазарев М.А. 481
Ланцев Е.А. 218
Лаптенкова А.В. 250
494
Ларкина Е.А. 76
109
212
Латыпова Л.З. 200
207
Латышова С.Е. 147
Лащёнов В.С. 353
Лебедев А.Н. 299
Лебедев И.С. 354
Левитин В.В. 385
Леонов К.А. 20
284
Лефедова О.В. 383
Лещев А.А. 123
Лещев С.М. 313
Лидер Е.В. 364
Лизякина О.С. 124
495
Липин А.А. 477
Липин А.Г. 450
489
Липина А.А. 496
Литосов Г.Э. 504
Лобанов А.В. 194
Лобасенко В.С. 51
52
Логачева Д.Н. 125
Лодочникова О.А. 386
195
200
207
Луканов М.М. 355
Лукина А.А. 292
Лукоянов А.Ю. 237
255
Лукьянов Б.С. 104
126
Лукьянова М.Б. 104
Лукьянова Ю.М. 69
Луннов М. 309
Лысич Д.В. 356
Лысянский А.В. 497
Лыткина Д.Н. 155
Любина А.П. 185
Любов Д.М. 72
Майзлиш В.Е. 110
118
Майоров П.А. 238
Макаров Д.А. 239
Макарова А.Э. 217
Макарова С.В. 498

Маклакова А.В. 240
Максимов А.А. 499
Максимова М.А. 422
Максютова А.А. 400
Малай В.И. 126
Малеева А.В. 56
167
Малеева А.И. 98
Малыгина Д.С. 181
Малышев В.М. 532
Мальцева Е.С. 168
Мамаева Е.А. 97
178
Мамардашвили Н.Ж. 169
Манин А.Н. 79
Манина Ю.В. 127
Маноли О.А. 500
Мансков К.С. 533
Маргин В.А. 401
Маркин А.В. 382
403
Марков А.Н. 234
239
241
490
Марцинкевич Е.М. 402
Матвеева А.И. 531
Махмуджонов С. 163
Махонина М.Н. 128
426
Мацулевич Ж.В. 69
202
Мащенко П.С. 300
Медведева Е.А. 192
Медведева Ю.А. 242
Меджидов А.А. 248
Мельникова Е.Д. 362
Мельникова М.И. 357
Мельникова О.А. 436
Меляшова А.С. 130
Мерещенко А.С. 336
Метлушка К.Е. 395
Микуленкова Э.А. 185
Миловидова А.Г. 90
Милюков В.А. 205
Минасян Ю.В. 341
346
347
358
Мингазов Э.Р. 122
Минзанова С.Т. 205
Минимуллина Р.Р. 131
Мирзаева С.Э. 132
Миронов В.Ф. 185
Миронова А.А. 441
Митусова К.А. 133
501
518
Можаев А.В. 544
Мозгова В.А. 243
Моисеев С.К. 143
Моисеева Е.Д. 400
Мокрушина А.Г. 502
Молчанов А.С. 414
Морелли К. 62
Морозов А.С. 403
Морозова Д.А. 134
Морозова Е.А. 135
184
Морозова Я.П. 503
Морохина А.К. 136
Москалев М.В. 46
Мосягин П.В. 296
310
317
332
447
Мохов В.М. 140
141
147
Мочалина К.Е. 16
Мочалова А.Е. 7
536
Муравский А.А. 504
Мурюмин Е.Е. 24
Мустафин А.М. 137
138
Мухамедбаев А.А. 244
Мухамедбаев Аг.А. 244
Муханов Е.Л. 126

Мысягина Е.А. 310
Мычинко М.Ю. 379
Мялкин И.В 13
27
Мясникова О.С. 336
Мясоедова Ю.В. 142
Наливайко К.А. 245
Налимова К.А. 18
Насертдинов И.Д. 139
Насертдинова А.Д. 137
138
139
Небыков Д.Н. 140
141
17
Негуторов Н.В. 469
Недоливко В.В. 78
Немцева Н.В. 51
52
Немыгина Н.А. 381
Непогодина Е.А. 301
Непронов Д.В. 505
Нестерова В.П. 506
Нетреба Е.Е. 399
Неудачина Л.К. 318
Нефедьев Е.С. 507
Нечаева Д.В. 289
311
Нечипоренко А.П. 61
357
Нечипоренко У.Ю. 61
Нещадимова Е.А. 550
Нигматуллина А.И. 497
Низамеев И.Р. 507
508
Низамеева Г.Р. 507
Низамов А.А. 81
Никитина Т.Г. 110
Никишин Д.В. 540
404
Николаева А.А. 21
Николаева О.И. 117
Николенко К.В. 67
Никольская Т.А. 76
Никошвили Л.Ж. 381
Никульшин П.А. 544
Никульшина М.С. 544
Нищик Е.В. 140
141
Новиков П.М. 509
Новикова Е.А. 295
Носов З.К. 246
Нугымет А.Б. 334
Нуриева Э.Р. 142
Нючев А.В. 121
145
Оботурова М.Н. 510
Овсянников Д.В. 353
Овченкова Е.Н. 243
Овчинников Г.А. 57
Одинаев Ш.А. 247
Одинцова Е.Г. 338
Ожогин И.В. 126
Окушко А.И. 511
Ольхов А.А. 541
194
Ольшевская В.А. 42
Опанасенко О.Н. 554
Определеннова К.А. 143
Орлов В.С. 524
Орлова А.М. 512
Осипенко А.А. 133
144
405
407
425
Османова С.Н. 248
Оськина И.А. 406
Отвагин В.Ф. 121
145
Отвагина К.В. 128
171
189
426
Павловская М.В. 127
Паламарчук А.А. 514
515
Палий И.А. 513
Панкова М.Н. 362
Панфилов Д.А. 436

	437
Папковская Е.Д.	146
	249
Папутина А.Н.	147
Папынов Е.К.	266
Парфенова С.Н.	148
Паршин В.Д.	153
	154
Пастухов В.И.	406
Пастухова Ж.Ю.	385
Пегеев Н.Л.	149
Пенкаль А.М.	150
Первухина Н.В.	359
Персидская Д.И.	151
Пестов А.В.	318
Петренко К.В.	152
Петров С.С.	516
Петрова А.Л.	250
	251
Петрова А.С.	514
	515
Петрова Ю.С.	318
Петухов А.Н.	479
	532
Пилипец И.В.	517
Пиль Л.И.	325
	329
Пимерзин А.А.	529
	531
Пимерзин Ал.А.	529
	531
Пиргач Д.А.	153
	154
Пирожков П.А.	252
Писарев О.А.	108
	133
	144
	405
	407
	425
	480
	501
	518
	555
Писаренко Ю.А.	505
Пискунов А.В.	56
	167
	495
Питева Ю.А.	16
Платонов И.А.	298
Плашихин С.В.	517
Племенков В.В.	211
Плетнева Д.В.	312
Плехович А.Д.	219
	253
Плехович С.Д.	341
	346
	347
	358
Плешак Е.М.	313
Плотникова Л.В.	61
Плющенко А.В.	407
	501
	518
Пляскина А.А.	155
Подмастерьев В.В.	541
Подрядова К.А.	408
Покровская Е.А.	409
Полушин Е.Г.	519
Полякова И.В.	108
	133
	144
	405
	407
	425
	480
Полякова К.В.	520
Полянских Е.И.	313
Понамарёва Т.В.	315
	316
Попов А.А.	194
	541
Попов Ю.В.	51
	52
	66
	147
Попова А.В.	44
Попова Ю.В.	156
Потанина Е.А.	218
Потапова Л.Н.	85

	195
	200
Прадипта А.Р.	207
Працкова С.Е.	276
	297
	312
	319
	323
	410
Прманова Ж.К.	522
Проворова Ю.Р.	314
Пронина А.Л.	73
	74
	157
	158
Просанов И.Ю.	498
Проскурина В.Е.	96
	196
Протопопов А.В.	493
	550
Прохоренко Н.А.	523
Прохорова А.А.	500
	524
Пряжникова М.И.	159
Пугаев В.С.	499
Пугачев А.Д.	104
Пугачева Т.А.	26
	525
Пудовик М.А.	165
Пузикова Д.С.	526
	527
Пулялина А.Ю.	506
Пустолайкина И.А.	343
	344
	345
	351
	352
	365
Пученькина А.В.	473
Пушкин Д.В.	8
	252
Пушнов Б.В.	411
	528
Работягов К.В.	452
Равшанов К.А.	280
Радбиль А.Б.	481
Раджабова С.Ю.	160
	161
Разборов Д.А.	46
Ракша Е.В.	285
Рамазанова З.Ф.	412
Рафикова Г.М.	162
Рахимжанова А.С.	343
	351
Рахимов Ф.Ф.	163
Рахимова Л.С.	315
	316
Рашмакова А.Е.	164
Раянова А.Р.	413
Решетников С.М.	422
Ризбаева Т.С.	165
Ровкина К.И.	166
Роганов А.А.	529
	531
Рогожин А.Е.	59
Родин Е.А.	24
Родионов А.С.	402
Родионова Е.В.	24
Розанов Е.С.	414
Романова К.А.	348
Роот Е.В.	151
Ростовцев В.О.	468
Рубцова Ю.А.	56
	167
Румянцева Т.А.	168
Русанов А.И.	169
Рылкина М.В.	152
	384
	389
Рычков В.Н.	256
Рябкова О.А.	530
Рябова А.А.	254
Сабиров Б.Т.	267
Савинов А.А.	529
	531
Савиных Д.О.	215
Савушкин И.А.	237
	255
Савченков А.В.	8
	252

Сагдеев Д.О. 360
Садаева А.А. 416
Садиков А.Ю. 107
419
Садикова С.Б. 160
Сазанова Е.С. 170
Сазанова Т.С. 171
Сазонов О.О. 80
81
172
Сазонова Е.В. 41
188
Сайгитбаталова Е.Ш. 85
Сайфина А.Ф. 386
Саломатина Е.В. 462
530
Салтыкова М.А. 173
Самадов А.С. 247
Самигуллина А.И. 415
Самосудова Я.С. 398
Сапунова А.С. 185
Сарнит Е.А. 361
362
Саутина Н.В. 394
Сафонов В.М. 13
27
Сачкова А.А. 174
Свирский И.А. 256
261
Седов В.А. 257
258
Селиванова Н.М. 63
87
131
Селивёрстов М.Е. 317
Селютин А.А. 363
494
Семагин А.Н. 56
Семёнов И.П. 505
Семёнова И.В. 291
Семенча А.В. 467
Семенычева Л.Л. 103
Сенина А.А. 416
Сергеева М.С. 532
Сережкин В.Н. 8
252
Сережкина Л.Б. 8
252
Серов А.Г. 533
534
Сесина Н.А. 107
Сечина У.Ю. 452
Сибгатуллина Р.Р. 175
Силявка Е.С. 363
Симагин А.С. 49
Симонова М.А. 418
419
Синельщикова А.Р. 318
Синяшин О.Г. 395
Сиренко О.Е. 319
Сироткин Р.Г. 320
Скатова А.А. 75
Скогорева О.М. 176
177
Скородумова Е.А. 535
Скороходов В.Д. 321
Скотникова Д.С. 536
Скрипченко С.Ю. 221
245
261
Скупов В.Д. 492
Слаутин О.В. 533
Слепцов Н.С. 322
Слепцова О.В. 176
Сметанина М.В. 193
Смирнов А.А. 18
Смирнов А.Л. 221
256
Смирнов И.С. 175
195
207
Смирнова А.С. 496
Смирнова К.С. 364
Смирнова Л.А. 84
462
530
536
Смирнова Л.В. 310
317
Смирнова Н.Н. 10

	216
	398
	403
Смирнова С.В.	446
Смит Р.А.	545
Смолобочкин А.В.	130
	165
Соболева Е.А.	453
	454
Соболева И.Г.	306
Советбек Е.К.	116
Соколов А.Г.	75
Соколов В.Г.	105
Соловьева А.Д.	323
Соломахина Е.Е.	19
Соломоненко А.Н.	178
Сорокин А.В.	54
	179
Станкевич К.С.	461
Стасенко К.С.	259
Стахи С.А.	180
Степанова К.А.	324
Степашин И.Е.	181
Стороженко В.Ю.	260
Стреляев А.Д.	88
	125
	182
Ступикова С.А.	22
Султанова Е.И.	537
	538
Сульман М.Г.	381
Сунцова И.Б.	183
Суржикова Я.И.	146
Суркова А.А.	325
Суров А.О.	60
Сустаева К.С.	184
Сутягин А.А.	302
Суханов М.В.	220
	253
Суханова П.В.	261
Сухарева А.А.	385
Сухих Т.С.	364
Сырбу С.А.	420
Сыров Е.В.	262
Сыромолотов А.В.	397
Сычева О.И.	505
Тагиров А.Р.	539
Тажбаев Е.М.	113
	114
Таиров С.С.	267
Талипов Р.Ф.	57
Танака К.	120
	175
	207
Тананаев И.Г.	266
Тарасова А.А.	198
Тарасова Е.С.	168
Тарасова К.А.	326
Татаринов Д.А.	185
Тахиров Ю.Р.	160
	161
Твердохлебов С.И.	461
Темирсултанова Л.В.	473
Терентьев А.О.	153
	154
Терехова И.В.	39
	77
Терехова Н.В.	185
Терёшин А.И.	262
Терно П.В.	327
Тилунас В.А.	186
Тимофеева А.А.	188
Тимофеева И.И.	324
Титова С.М.	221
	245
	261
Тихомирова Т.В.	18
	118
	199
Ткач Н.А.	426
	189
Ткачук Е.К.	190
Тойкка М.А.	408
Токарева П.В.	191
Толпыгин А.О.	174
Толчев А.В.	417
Томилин О.Б.	24
Торховский В.Н.	540
Тохмет А.С.	365
Точилов Д.М.	192

Трегелева Л.Р. 522
Трефилова В.В. 277
Трифонов А.А. 72
174
Тронов А.П. 417
Трошин О.Ю. 233
Трубянов М.М. 479
556
Труханов И.С. 540
Тукмачева К.А. 193
422
Тупикова Е.Н. 421
Тупилкина В.А. 493
Турабджанов С.М. 316
Турманидзе Т.М. 263
Тухватшин В.С. 57
Тюбаева П.М. 194
541
Тюрина В.О. 418
419
Уварова В.Д. 59
Урусова А.С. 19
224
Успенская М.В. 357
Фадеев А.Б. 328
Фаизова Р.Г. 195
200
Файзуллин Р.Р. 369
386
Файзуллина Н.Р. 557
Файков И.И. 506
Фалалеева Т.С. 196
Фатыхова А.Г. 488
Федоров А.Ю. 121
145
62
170
Федоров М.С. 359
392
420
Федорова В.А. 197
Федорова О.В. 520
Федорович Н.А. 198
Федосеев С.В. 15
Федосов А.Е. 548
Федосова М.Е. 548
Федотова А.Е. 199
Федотова И.Г. 264
Федулова А.Д. 366
Федюшкин И.Л. 75
Филатов Н.М. 542
Филатова Н.В. 387
427
451
Филимонов В.Д. 197
461
Филиппов А.П. 418
419
Филиппов И.А. 420
Филипповский С.С. 399
Финкельберг Я.М. 543
Фирстова А.А. 119
134
Флид В.Р. 385
402
Фокина А.И. 283
Фомина В.В. 44
Фомичёв Д.А. 353
Фролова В.В. 544
Хабарова Д.С. 421
Хабибрахманова А.М. 200
Хаблетдинова А.И. 314
Хайбуллаева Л.С. 362
Хайруллин А.Р. 418
419
Харапудько Ю.В. 455
456
Харитонов Е.В. 448
Харламова А.Н. 545
Хворост Т.А. 336
Хвостова Л.В. 546
Хлобыстова Е.С. 201
Хмель А.А. 329
Хоанг Ань 383
Ходов И.А. 444
Хохлова А.Ю. 393
Хризанфоров М.Н. 395
Хромова О.В. 202
Хрусталев В.Н. 202

	69
Хусаинов А.Д.	137
	138
	139
Хусурова Г.М.	526
	527
Царева А.Д.	422
Цивадзе А.Ю.	83
Цыганова В.А.	198
Чайкина М.В.	498
Часова В.О.	203
	204
Чебанова О.Т.	520
Чекунков Е.В.	205
Черепанов В.А.	19
	546
Черепанов И.С.	111
Чернова В.В.	206
Чернова Е.М.	367
Чернова Е.Н.	547
Чернова С.П.	254
Чернышев П.И.	330
Чеснокова Н.А.	423
Чигорина Т.М.	465
Чижова Н.В.	169
Чикунова А.С.	331
Чужайкин И.Д.	548
Чулакова Д.Р.	120
	207
Чунихин С.С.	208
Чупрынина Д.А.	329
Чухланова Н.В.	70
Чучкова Н.Н.	193
	422
Шаблыкин Д.А.	479
Шаботина О.О.	437
Шабунин Е.К.	136
Шаймарданова Т.Х.	449
Шаймухаметова И.Ф.	209
Шайхутдинова Г.И.	68
	210
Шалтаева Ю.Р.	277
	308
Шамилов Р.Р.	360
Шаповалов А.А.	470
Шапошников Г.П.	18
	110
	118
	199
Шарафутдинов И.С.	200
Шарипова А.Г.	106
	152
Шарнин В.А.	338
Шаталина Е.Е.	211
Шатова Е.Н.	125
Шевалдина Е.В.	143
Шевцов Д.С.	478
Шевшун Н.А.	447
Шемет Ю.Н.	553
Шерудилло А.С.	368
Шестакова Т.В.	464
Шибаев Б.А.	549
Шибашов А.В.	475
Шилина Ю.С.	212
Шимин Н.А.	265
Шипилов А.С.	263
Шипилова А.С.	10
	377
	388
Ширманова В.В.	519
Шичалин О.О.	266
Шишов А.Ю.	281
	286
	289
	311
	327
Шлеина А.Н.	493
Шморгун В.Г.	534
Шнер Н.С.	424
Шнякин С.В.	508
Шоипова Ф.Х.	213
Штейнгольц С.А.	369
Шуматов А.О.	216
Шумилова Е.В.	101
Шумилова Е.Ю.	550
Шундрин Л.А.	406
Шурпик Д.Н.	211
Шуршина А.С.	86
Шустов М.В.	287

Щегравина Е.С.	170
Щелоков М.А.	551
Щепина И.Л.	552
Щербакова К.В.	17
Эркабаев Ф.И.	267
Юсупова Д.А.	316
Ягьяева В.Р.	361
Якимович П.В.	278
Яковец Н.В.	553
	554
Яковлев И.В.	425
	555
Якубов А.З.	332
Якупова С.М.	370
Ялчин Б.	248
Янбиков Н.Р.	426
	556
Янина К.Э.	427
Яровцова М.М.	438
Яруллина А.Д.	557
Яскевич В.И.	470

XXII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ-ХИМИКОВ
(с международным участием)

Нижний Новгород, 23-25 апреля 2019 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Ответственные за выпуск:
А.В. Князев, Е.А. Асабина

Печатается в авторской редакции

Оригинал-макет:
Е.А. Асабина, О.В. Крашенинникова, Е.Н. Буланов

Формат
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л.
Заказ № . Тираж экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии «….»
603009, г. Нижний Новгород, ул. Шекспира, 10