

Санкт-Петербургский государственный университет
Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева

«ХИМИЯ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ»

V ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
СТУДЕНТОВ И АСПИРАНТОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Санкт-Петербург
2011

X46 **Химия в современном мире.** Пятая всероссийская конференция студентов и аспирантов. Тезисы докладов. — СПб. : ВВМ, 2011. — 660 с.

ISBN 978-5-9651-0540-3

Программный комитет:

Русанов А. И., д. х. н., профессор, академик РАН
Кукушкин В. Ю., д. х. н., профессор, член-корреспондент РАН
Смирнова Н. С., д. х. н., профессор, член-корреспондент РАН
Москвин Л. Н., д. х. н., профессор, академик РАЕН
Эварестов Р. А., д. ф.-м. н., профессор, академик РАЕН
Балова И. А., д. х. н., профессор
Билибин А. Ю., д. х. н., профессор
Дмитриев И. С., д. х. н., профессор
Карцова А. А., д. х. н., профессор
Кузнецов М. А., д. х. н., профессор
Никольский А. Б., д. х. н., профессор
Шавва А. Г., д. х. н., профессор

Организационный комитет:

Председатель оргкомитета

Туник С. П., д. х. н., профессор, и. о. проректора СПбГУ по направлению
математика, механика, процессы управления, физика и химия

Сопредседатель оргкомитета

Москвин Л. Н., д. х. н., профессор, академик РАЕН.

Заместитель председателя оргкомитета

Шумилова Г. И., к. х. н., доцент

Секретари конференции:

Кинжалов М. А., аспирант

Ростовский Н. В., аспирант

Члены оргкомитета:

Булатов А. В., к. х. н., доцент, председатель секции 1
Тимошкин А. Ю., к. х. н., доцент, председатель секции 2
Балова И. А., д. х. н., профессор, председатель секции 3
Ванин А. А., к. х. н., доцент, председатель секции 4
Калинин Е. О., старший преподаватель, председатель секции 5
Ермакова Л. Э., д. х. н., профессор
Костиков Р. Р., д. х. н., профессор
Скрипкин М. Ю., к. х. н., доцент
Шелих А. Ф., к. х. н., доцент
Сорокоумов В. Н., к. х. н., старший преподаватель

Секретариат и творческая группа:

Фульмес К. С., аспирант, секретарь секции 1
Горбунов А. О., студент, секретарь секции 2
Ледовская М. С., студент, секретарь секции 3
Старикова А. А., аспирант, секретарь секции 4
Янюк А. С., студент, секретарь секции 5
Миссюль А. Б., к. х. н., старший преподаватель
Керестень А. А., аспирант
Курапова О. Ю., аспирант
Лядинская В. В., аспирант
Миндич А. Л., аспирант
Михайловская А. А., аспирант
Рассадин В. А., аспирант
Сафонов С. В., аспирант
Цветов Н. С., аспирант
Анисимов А. А., студент
Бакулина О. Ю., студент
Булатова А. В., студент
Гейбо Д. С., студент
Голышев А. А., студент
Грошева Д. С., студент
Давидьян А. Г., студент
Жиглей Э. С., студент
Завьялов К. В., студент
Иванов Д. М., студент
Кураева К. О., студент
Курандина Д. В., студент
Мелехова А. А., студент
Митичкина А. А., студент
Михеева Е. В., студент
Пролубников П. И., студент
Рейпольская Т. Ю., студент
Савичева Е. А., студент
Суханова А. А., студент
Якиманский А. А., студент

РАСПИСАНИЕ РАБОТЫ КОНФЕРЕНЦИИ**Понедельник, 18 апреля*****Центр делового сотрудничества СПбГУ, Биржевая линия д. 6***

- 9.00—11.00 Регистрация участников
- 11.00—11.20 Открытие конференции
- 11.20—11.50 **А. И. Русанов** «М. В. ЛОМОНОСОВ — ОСНОВАТЕЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ В РОССИИ»
- 12.00—12.20 Торжественное вручение диплома почётного профессора химического факультета СПбГУ академику Б. А. Трофимову
- 12.20—13.00 **Б. А. Трофимов** «САМООРГАНИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ С УЧАСТИЕМ АЦЕТИЛЕНА: НОВЫЕ ГОРИЗОНТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА»
- 13.10—13.40 **В. Ю. Кукушкин** «ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛОАКТИВИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ»
- 13.50—14.50 Обед
- 14.50—15.30 **О. Н. Чупахин** «НУКЛЕОФИЛЬНОЕ АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ВОДОРОДА — СОВРЕМЕННЫЙ ИНСТРУМЕНТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА»
- 15.40—16.10 **А. В. Гарабаджю** «МОРСКИЕ БИОРЕСУРСЫ — ПЕРСПЕКТИВНАЯ СЫРЬЕВАЯ БАЗА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ»
- 16.20—16.40 кофе-брейк
- 16.40—18.00 Экскурсия в музей Д. И. Менделеева и библиотеку РХО
- 18.00—21.00 Welcome party (Центр делового сотрудничества СПбГУ, Биржевая линия д. 7)

Вторник, 19 апреля***Химический факультет СПбГУ, Петродворец***

- 10.00—10.30 **Oleg Antzutkin** «AD or not AD (AD = Alzheimer's Disease): Exploring structure of toxic amyloid aggregates (ToxAmAgg)»
- 10.40—11.10 **М. И. Титов** «ПЕПТИДЫ КАК ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СРЕДСТВА»
- 11.20—11.40 кофе-брейк
- 11.40—13.10 Работа секций
- 13.10—14.00 Обед
- 14.00—15.30 Работа секций
- 15.30—16.30 Мастер-класс от компании «Unilever»

- 16.30—16.50 кофе-брейк
17.00—21.00 Экскурсия по Петербургу

Среда, 20 апреля

Химический факультет СПбГУ, Петродворец

- 10.00—10.30 **Vadim Kessler** «Molecular design of precursors for synthesis of nanomaterials»
10.40—11.10 **Obis Castaño** «A Quantum-Chemical point of view of non-vertical Triplet-Triplet Energy Transfer»
11.20—11.40 кофе-брейк
11.40—13.10 Работа секций
13.10—13.30 Выступление ООО «Оргполимерсинтез СПб»
13.30—14.20 Обед
14.20—15.50 Работа секций
15.50—16.10 кофе-брейк
16.10—18.30 Стендовая сессия

Четверг, 21 апреля

Центр делового сотрудничества СПбГУ, Биржевая линия д. 6

- 10.00—10.30 **И. С. Дмитриев** «ПИАР В НАУКЕ: ВЗГЛЯД ИСТОРИКА»
10.40—11.20 **Д. В. Осипов** «ПЕРВОМУ ИННОВАЦИОННОМУ ПРОЕКТУ РОССИИ — 250 ЛЕТ (К 300-ЛЕТИЮ М. В. ЛОМОНОСОВА)»
11.30—11.50 кофе-брейк
11.50—12.20 **А. В. Булатов** «НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТОЧНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА»
12.30—13.00 **В. И. Слесарев** «ВОДА — ОСНОВА И ИСТОЧНИК ЖИВОГО НА ЗЕМЛЕ»
13.10—14.00 Закрытие конференции, награждение призеров

Пленарные доклады

Борис Александрович Трофимов



Академик Российской академии наук, доктор химических наук, профессор, директор Иркутского института химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук

Борис Александрович Трофимов один из выдающихся ученых с мировым именем в области современной химической науки, крупнейший специалист по химии ацетилена, ненасыщенных и гетероциклических соединений.

Основные достижения Бориса Александровича — это разработка концепции суперосновности, использование сверхосновных катализаторов и реагентов в химии ацетилена, гетероциклических соединений, органических соединений фосфора, серы, селена, теллура, новые общие реакции и методы синтеза органических и элементоорганических соединений (реакция Трофимова).

Борисом Александровичем представлены методы синтеза ряда полифункциональных мономеров, интермедиатов и строительных блоков для органического синтеза, сероорганических полимеров, эпоксидных смол, сшивающих агентов, ионитов, экстрагентов, сорбентов, поверхностно-активных веществ, ингибиторов коррозии, присадок к топливам, электропроводящих,

окислительно-восстановительных и фото-чувствительных полимеров, органических электролитов, фармацевтических препаратов, отдушек, ароматических добавок, пестицидов.

Борис Александрович Трофимов — автор 21 монографии, 60 крупных обзоров, свыше 1000 основных статей (общее число публикаций, включая 540 российских и зарубежных патентов, превышает 2600).

АНИОННАЯ САМОСБОРКА И САМООРГАНИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ С УЧАСТИЕМ АЦЕТИЛЕНА

Б. А. Трофимов

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского
СО РАН

Ацетилен как фундаментальный строительный блок органической материи. Ацетилен как источник этинильных и винильных карбанионов.

Последовательно-тандемные реакции в суперосновных системах типа гидроксид (алкоксид) щелочного металла — полярный негидроксильный растворитель [1—3]:

- Стереоселективная самоорганизация кетонов и ацетилена 7-метил-6,8-диоксабицикло [3.2.1]октаны (аналоги феромонов насекомых семейства фронталина) в суспензии КОН/ДМСО [2].
- Стереоселективная сборка (3aR, 8aR)-8a-метил-6,7-диарил-1,2,3,3a,8,8a-гекса-гидроазулен-4-онов из 2-алкилциклогексанона и арилацетиленов.
- Однореакторная сборка пирролов и N-винилпирролов из кетоксимов и ацетилена в системах МОН/ДМСО (M = Li, Na, K, Cs) [3].
- Однореакторная сборка 4-метил-3-окса-1-азабицикло [3.1.0]гексанов из кетоксимов, кетонов и ацетилена в системе КОН/ДМСО.
- Глубокая домино-реорганизация *o*-пропаргиллоксимов в N-алкенилакриламида в системе *t*-BuOK/тетрагидрофуран [2].
- Самоорганизация молекул ацетонитрила и ацетилена в иминоэтиламинопиридины в суспензии КОН/MeCN [4].

Последовательно-тандемные реакции с участием цвиттер-ионов — аддуктов нейтральных нуклеофилов с электроно-акцепторными ацетиленами [2]:

- Сборка глубоко функционализированных производных имидазола с участием цианацетиленов.
- Синтез цианометил-1,3-оксазолидинодигидропиридинов и родственных конденсированных систем с участием цианацетиленовых спиртов.

- Сборка арилформамид-иминодигидрофурановых ансамблей из бензи-мидазолов и цианацетиленовых спиртов.
- Сборка функционализированных 5-арил-2,2-диалкил-4-циано-3 (2 *H*)-фуранонов из бензойных кислот и цианацетиленовых спиртов. [5]

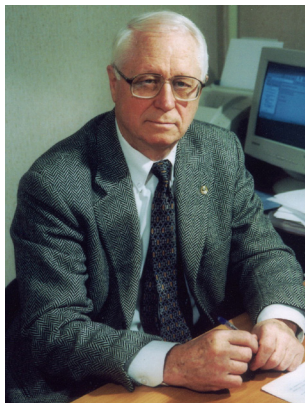
Кросс-сочетание пирролов и индолов с галогенацетиленами на активных поверхностях и последовательно-параллельные реакции с участием этинилиндов и пирролов [6]:

- Сборка глубоко функционализированных циклооктадиендион-пиррольных и индольных ансамблей из 2-этинилпирролов (4,5,6,7-тетрагидроиндолов) и дихлородицианобензохинона.
- Сборка глубоко функционализированных дигидрофуранон — циклобутен-4,5,6,7-тетрагидроиндольных ансамблей из 2- (2-этоксикарбонил-этинил)-4,5,6,7-тетрагидроиндолов и дихлородицианобензохинона.

Литература

- [1] Trofimov B. A. *Cur. Org. Chem.* **2002**, *6*, 1121.
- [2] Трофимов Б. А. В кн.: «Современные проблемы органической химии», выпуск 15, СПб, Изд-во “Лема”, **2010**. с. 23—48.
- [3] Trofimov B. A. In: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds/Vol. 48. Pyrroles*. Ed. R. A. Jones, New York: Wiley, **1992**, 131.
- [4] Трофимов Б. А., Малькина А. Г. и др. *ЖОрХ.* **2003**. *39*. 1430—1431.
- [5] Trofimov B. A., Shemyakina O. A., Mal'kina A. G. et al. *Org. Lett.* **2010**. *12*. 3200—3203.
- [6] Trofimov B. A., Sobenina L. N. In: *Targets in Heterocyclic Systems-Chemistry and Properties*, Eds: O. A. Attanasi, D. Spinelli, Società Chimica Italiana, Rome 2009, Vol. 13, pp. 92—119

Олег Николаевич Чупахин



Академик Российской академии наук, доктор химических наук, профессор, создатель и первый директор Института органической химии Уральского отделения Российской академии наук, заведующий кафедрой органической химии Уральского государственного технического университета

Чупахин Олег Николаевич один из выдающихся ученых с мировым именем в области современной органической химии, крупнейший специалист и лидер в области синтетической органической химии, изучения механизмов образования и трансформации гетероциклических молекул.

Основатель научного направления, имеющего мировой приоритет в исследовании реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода. Его монография «Нуклеофильное ароматическое замещение водорода» была издана в США, а предложенный им для этих реакций символ S_NH получил широкое распространение в мировой литературе.

В последние 15 лет О. Н. Чупахин занимается химией фторсодержащих соединений, химическими аспектами охраны окружающей среды. Олегом Николаевичем успешно разработаны противовирусные, антибактериальные, противоопухолевые препараты, ведутся исследования кардиотропных веществ и др.

Олег Николаевич автор 11 монографий, более 25 обзоров и более 550 научных статей, а также свыше 100 патентов и изобретений.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ВОДОРОДА – СОВРЕМЕННЫЙ ИНСТРУМЕНТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Чупахин О.Н.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
620041, г. Екатеринбург ул. С.Ковалевской, 22/Академическая, 20,

Тел.: 343 374-11-89;

E-mail: chupakhin@ios.uran.ru

Нуклеофильное ароматическое замещение водорода (S_N^H реакции) является составной частью активно прогрессирующего направления — прямой нуклеофильной функционализации C–H связей в ароматических/гетероароматических системах.

Рассматриваются механизмы, классификация S_N^H реакций. Обсуждается их место в ряду других гетеролитических замещений в аренах/гетероаренах: электрофильного; активированного нуклеофильного замещения «легко уходящих» групп; катализируемых переходными материалами кросс-сочетаний. Показаны преимущества и ограничения реакций S_N^H . Даны примеры использования в практике промышленного и препаративного органического синтеза как перспективной методологии в создании процессов «зелёной химии».

Анатолий Иванович Русанов



Академик Российской академии наук. Доктор химических наук, профессор. Заведующий кафедрой коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного университета

Труды Анатолия Ивановича Русанова относятся к фундаментальным основам науки. Области его научных интересов — физическая и коллоидная химия, химическая термодинамика, механохимия, компьютерное моделирование, теория нуклеации и фазовые процессы, химия поверхностно-активных веществ и поверхностное разделение, наноаука.

Им развиты основы теории поверхностных явлений и сформулированы общие законы: обобщенное правило фаз, уравнение адсорбции для твердых тел и для систем в электрическом поле, аналоги законов Коновалова для межфазных поверхностей, обобщенный принцип Гиббса — Кюри и другие положения. Анатолий Иванович разработал новый подход к теории уравнения состояния вещества для объемных фаз и поверхностных монослоев.

А. И. Русанов предложил новые методы исследования поверхностных явлений: определение толщины поверхностных слоев, измерение поверхностной плотности вещества и другие, позволившие сделать ряд экспериментальных открытий. К открытиям глобального масштаба принадлежат линейные по заряду эффекты в процессах гидратации и нуклеации на заряженных центрах, благодаря которым можно объяснить происхождение атмосферного электричества.

А. И. Русанов опубликовал около 700 научных публикаций и 9 монографий.

**«М.В. ЛОМОНОСОВ — ОСНОВАТЕЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ
В РОССИИ»**

Вадим Юрьевич Кукушкин

Член-корреспондент Российской академии наук, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической органической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Вадим Юрьевич Кукушкин является специалистом в области реакционной способности координационных соединений и органического синтеза с участием комплексов металлов.

Кукушкин В. Ю. предложил реакцию металлопромотируемого сочетания нитрилов и нуклеофилов HON-типа. Он создал практичную и высокоэффективную каталитическую систему для конверсии нитрилов в карбоксамиды. Также предложил новый метод синтеза фталоцианинов металлов, позволяющий получать эти соединения в чрезвычайно мягких условиях (метод, имеющий промышленное значение); правило изомеризации октаэдрических комплексов металлов.

Вадим Юрьевич обнаружил новый класс соединений платины (II), проявляющих эффективную высокотемпературную рН-зависимую люминесценцию, предложил синтез неклассических типов металлосодержащих препаратов на основе платины (II) и рутения (III), проявляющих значительную противоопухолевую активность.

Вадим Юрьевич автор и соавтор более 240 научных статей, 5 европейских патентов, 3 авторских свидетельств и 5 монографий.

«ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛОАКТИВИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ»

Вадим Кесслер

Профессор, доктор химических наук. Декан химического факультета Шведского Университета Сельскохозяйственных наук, Уппсала, Швеция

Вадим Кесслер окончил МГУ в 1987 году и там же в 1990 году получил степень кандидата химических наук. С 1997 года живёт и работает в Швеции. В 2004 году стал профессором химического факультета Шведского Университета Сельскохозяйственных наук.

Научные интересы Вадима Кесслера — это синтез, структура и реакционная способность алкоксидов металлов, β -дикетонатов и карбоксилатов, а также их применение в синтезе неорганических и гибридных материалов с использованием методов «мягкой» химии. В 2006 году Вадим стал членом консультативного совета журнала *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Золь-гель технологии используются при производстве неорганических сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов, синтетических цеолитов, керамики со специальными свойствами, стекла, стеклокерамики, волокон и др.

Вадим Кесслер участвует, как эксперт, в работе многих научных организаций и советов. Член Шведского Химического Общества, Американского Химического Общества, Международного общества по химии золь-гелей, Международного Союза Кристаллографии и др. Автор более 160 научных публикаций и 4 патентов.

**«МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА
НАНОМАТЕРИАЛОВ»**

Олег Аншуткин

Доктор химических наук, профессор, Университет технологии Лулео, улео, Швеция

Олег Аншуткин окончил Новосибирский государственный университет в 1989 году, после чего переехал в Швецию, где и работает до настоящего времени.

Олег Аншуткин является крупным специалистом в области твердотельной ЯМР-спектроскопии, в частности спектроскопии на ядрах ^{15}N , ^{17}O , ^{27}Al , ^{65}Cu , ^{113}Cd , ^{195}Pt , ^{207}Pb , и рентгеноструктурного анализа. Научные интересы Олега Аншуткина: изучение структуры комплексных соединений Cu (I), Cu (II), Ni (II), Zn (II), Pb (II), Cd (II), Hg (II), Ag (I), Tl (I), Sb (V), Pt (II) с дитиолатными лигандами, их аддуктов с N-донорными органическими молекулами и их сольватированных форм с помощью ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Структурное изучение фосфатов, флотореагентов и полимеров, адсорбированных на минеральных поверхностях. ЯМР-исследования пептидов и полимеров на основе микроволновой плазмы.

Также в его интересах находятся синтез, трибологические и спектроскопические исследования новых эффективных и экологически чистых соединений бора для использования в качестве ионных жидкостей и добавок к смазочным маслам (патент 2010 года).

Является рецензентом в ряде журналов, в том числе в Журнале Американского химического общества и Журнале химической физики.

Под руководством Олега Аншуткина защищено 4 докторские диссертации. Олег Аншуткин — автор более 100 научных публикаций.

**«БОЛЕЗНЬ АЛЬЦГЕЙМЕРА: ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ
ТОКСИЧНЫХ АМИЛОИДНЫХ АГРЕГАТОВ (ToxA_mAgg)»**

Игорь Сергеевич Дмитриев



Доктор химических наук, профессор, директора Музея-архива Д. И. Менделеева СПбГУ

Игорь Сергеевич Дмитриев является признанным в России и за рубежом специалистом в области истории науки. Его работы посвящены актуальным проблемам истории естествознания и охватывают широкий круг тем:

- интеллектуальная революция XVI — XVII вв.;
- наука в культуре XVIII в.;
- история теоретической органической химии и атомно-молекулярного учения;
- история квантовой химии;
- российские научные школы;
- жизнь и деятельность Д. И. Менделеева.

В Музее-архиве Д. И. Менделеева под его руководством проходили стажировку молодые специалисты из Японии, Канады и США.

Большое место в работах И. С. Дмитриева занимают вопросы повышения квалификации преподавателей средних и высших учебных заведений (химия, история естествознания). Им разработана концепция и программа курса «История науки в контексте интеллектуальной истории», который положен в основу методических и программных разработок преподавания истории науки в СПбГУ.

Игорь Сергеевич Дмитриев — автор свыше 120 научных работ, в том числе 10 монографий.

«ПИАР В НАУКЕ: ВЗГЛЯД ИСТОРИКА»

Obis D. Castaño

Professor of Chemistry, Doctor of Science Full Professor of Chemistry University of Alcalá (Madrid), Spain.

Обис Кастаньё окончил Ленинградский государственный университет в 1967 году. В 1971 году получил степень кандидата химических наук. С 1971 по 1978 Обис Кастаньё — профессор Гаванского университета, а с 1979 по 1991 — профессор Института органической химии Болгарской академии наук. С 1992 года Кастаньё — профессор Универстета Алкала (Испания), где с 2004 по 2010 год возглавлял кафедру физической химии.

В сегодняшний момент Обис Кастаньё возглавляет исследовательскую группу RESMOL (Reactivity and Molecular Structure Group) Университета Алкала и занимается исследованием различных фундаментальных процессов в химии с использованием *ab initio* теоретических методов.

В настоящее время интересы Кастаньё сосредоточены на исследовании фотохимических и фотофизических процессов в химических и биологических системах.

A Quantum-Chemical point of view of non-vertical Triplet-Triplet Energy Transfer

L.M. Frutos¹, A. U. Acuña², O.Castaño¹

¹Departamento de Química Física, Universidad de Alcalá, 28871 Alcalá de Henares (Madrid), Spain; ²Instituto de Química Física “Rocasolano”, C.S.I.C, Serrano 119, 28006 Madrid, Spain.

Abstract

A large number of artificial and natural photoreactions take place through the participation of triplet-states, due to the long lifetime and high reactivity of this species. However, due to the extremely low absorption coefficient of the $S_0 \rightarrow T_n$ transitions in organic molecules, direct excitation of the triplet state is rarely observed. Thus, population of the triplet state takes place either by intramolecular intersystem crossing from an excited singlet state or by *intermolecular* energy transfer from a sensitizer donor triplet to an acceptor singlet state. The last process, known as Triplet-Triplet energy transfer (TET), was first described by A. N. Terenin and V. L. Ermolaev in their seminal study of the sensitized phosphorescence of frozen solutions of aromatic molecules [1]. TET can be explained by the exchange-resonance mechanism [2], which also predicts that the excitation transfer rate would highest when the energy difference between donor and acceptor triplet states is close to zero, as was confirmed experimentally [3]. In sharp contrast with this, it was first reported 50 years ago that for some donor-acceptor pairs with triplet energies well off-resonance, the experimental TET rate constant was much larger than expected [4]. This discrepancy is known as *non-vertical* TET and was very well documented using stilbene isomers as acceptor molecules [4]. Here we present a new interpretation of the *non-vertical* TET rate constant, which makes use of theoretical methods recently developed in our research group [5]. This interpretation is based on the computation of accurate potential energy surfaces of the electronic species involved in the process and allows the quantification of the energy and structural factors that control the process. Our results led to a novel mechanism of triplet quenching and to the full explanation of non-vertical TET in terms of molecular structure. We also propose a definition of reaction coordinate in a triplet-triplet energy transfer process.

Acknowledgments. Work financed by the Spanish MCINN CTQ2009—9452 and CTQ2009—07120.

- [1] V.L. Ermolaev and A.N. Terenin, Pamiati S.I. Vavilova, p.137 (1952); A.N. Terenin and V.L. Ermolaev, Dokl. A.N. USSR, 85, 547 (1952); A.N. Terenin and V.L. Ermolaev, Trans. Farad. Soc. 52, 1042 (1956). For a review see V.L. Ermolaev, Usp. Fiz. Nauk. 80, 3 (1963)

-
- [2] Th. Förster, *Ann. der Physik* **2**, 55 (1948), D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953). V.L. Ermolaev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 139, 348 (1961)
- [3] K. Sandros, *Acta Chem. Scand.* **18**, 2355 (1964).
- [4] J. Saltiel and G. Hammond *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2515 (1963); G. Hammond and J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2516 (1963).
- [5] L. M. Frutos, O. Castaño, J. L. Andrés, M. Merchán, A. U. Acuña, *J. Chem. Phys.* **120**, 1208 (2004); L. M. Frutos and O. Castaño *J. Chem. Phys.* **123**, 104108 (2005); L. M. Frutos, U. Sancho, A. U. Acuña and O. castaño, in preparation.

Михаил Иванович Титов



Доктор химических наук, профессор. профессор кафедры химии природных соединений Санкт-Петербургского государственного университета

Михаил Иванович Титов провел большой цикл работ по синтезу целого ряда пептидных гормонов и других биологически активных пептидов и их аналогов. Исследовал взаимосвязи структуры этих соединений с биологической активностью.

В 1976 году М. И. Титову за разработку оригинального способа синтеза инсулина человека была присуждена премия ЛГУ.

Под его руководством был создан первый в нашей стране пептидный препарат даларгин, широко и с успехом применяемый при лечении язвенной болезни желудка, двенадцатиперстной кишки и других заболеваний

В 1981 г. Михаил Иванович Титов был удостоен Государственной премии СССР за разработку методов синтетического получения и организацию производства пептидных биорегуляторов. Исследования, выполненные М. И. Титовым, внесли большой вклад в развитие биоорганической химии.

Научные труды составляют более 10 зарубежных патентов и более 40 авторских свидетельств и патентов РФ, имеет более 150 научных публикаций.

«ПЕПТИДЫ, КАК ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СРЕДСТВА»

Дмитрий Владимирович Осипов

Академик Российской академии естественных наук, доктор биологических наук, профессор, профессор Биолого–почвенного факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Основная область интересов Дмитрия Владимировича Осипова включает кариологию и генетику одноклеточных, клеточный симбиоз, симбиогенетику, эволюцию симбиотических систем одноклеточных.

Дмитрий Владимирович выявил генетические механизмы клеточной теплоустойчивости инфузорий и их роль в полиморфизме популяций одноклеточных.

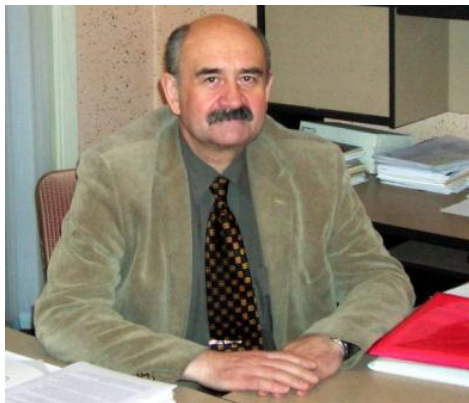
С использованием электронно–микроскопических и молекулярно-генетических методов Дмитрий Владимирович провел исследование цитологии, жизненных циклов, инфекционной специфичности, молекулярных параметров генома специфических внутриядерных симбиотических бактерий инфузорий, разработал биологические основы оригинального «симбиотического» метода исследования структуры и функции ядерного аппарата инфузорий.

На основании широких сравнительно-эволюционных исследований симбиотических систем в отдельных макротаксонах одноклеточных, Осипов Д. В. выдвинул гипотезу о роли плана клеточной организации макробионта в формировании устойчивых симбиотических ассоциаций.

Осипов Дмитрий Владимирович автор более 200 опубликованных работ, в т. ч. шести монографий. Участвовал в качестве соредатора в опубликовании серии монографий: «Красная книга природы Ленинградской области» («Особо охраняемые природные территории Ленинградской области», «Растения и грибы», «Животные»), «Красная книга природы Санкт-Петербурга» 1999—2004 гг.

**«ПЕРВОМУ ИННОВАЦИОННОМУ ПРОЕКТУ РОССИИ - 250 ЛЕТ
(К 300-ЛЕТИЮ М.В.ЛОМОНОСОВА)»**

Александр Васильевич Гарабаджиу



Доктор химических наук, профессор. Заведующий кафедрой биотехнологии, проректор по научной работе Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Область научных интересов Александра Васильевича Гарабаджиу включает биоорганическую химию, медико-биологические проблемы синтетической органической химии, а также экологическую биотехнологию и биоэнергетику.

Александр Васильевич — автор более 200 научных работ, в том числе 3-х монографий, 4-х учебников.

**«МОРСКИЕ БИОРЕСУРСЫ - ПЕРСПЕКТИВНАЯ СЫРЬЕВАЯ БАЗА
АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ»**

Андрей Васильевич Булатов

Кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Андрей Васильевич Булатов — докторант кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета. Его область научных интересов включает проточные методы анализа, анализ водных и газообразных сред, нефти и нефтепродуктов. Молодой учёный занимается развитием методологии циклического инъекционного анализа — нового направления в области автоматизации химического анализа. В частности Андреем Васильевичем достигнуты существенные результаты в области автоматизации анализа газообразных и твёрдофазных объектов.

Андрей Васильевич Булатов автор 7 патентов и 27 научных российских и международных статей, лауреат премий РАН и Научного Совета по аналитической химии РАН.

«НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТОЧНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА»

Валерий Иванович Слесарев



Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии Санкт-Петербургской государственной медицинской Академии им. И. И. Мечникова.

Научные интересы Валерия Ивановича Слесарева: синтез биологически-активных гетероциклических соединений, проявляющих антигипоксантную и антиоксидантную активность, и исследование их прототропии, а также санитарно-химические исследования полимерных материалов.

В настоящее время В.И. Слесарев занимается изучением структурно-информационных свойств воды, установлением их роли в химии, биологии и медицине, и является, совместно с академиком РАМН А.В. Шабровым, автором открытия «Явление аквакоммуникации в водосодержащих системах». За это открытие профессор В.И. Слесарев, совместно с академиком А.В. Шабровым в 2005 году получил диплом Международной академии научных открытий и изобретений и Российской академии естественных наук.

Валерий Иванович, автор учебника «Химия. Основы химии живого», является лауреатом конкурса Министерства образования РФ по созданию учебников нового поколения по естественнонаучным дисциплинам для студентов вузов.

Под руководством В.И. Слесарева на кафедре химии СПбГМА была открыта аспирантура и выполнены четыре кандидатских диссертации.

В.И. Слесарев является автором и соавтором более 140 научных трудов и публикаций.

«ВОДА – ОСНОВА И ИСТОЧНИК ЖИВОГО НА ЗЕМЛЕ»

**В СООТВЕТСТВИИ С АКАДЕМИКОМ РАМН А. В. ШАБРОВЫМ,
РЕКТОРОМ СПбГМА ИМ. И. И. МЕЧНИКОВА**

Секция 1

Аналитическая химия

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Вторник, 19 апреля

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В КРОВИ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ И ЗЕЕМАНОВСКОЙ КОРРЕКЦИЕЙ НЕСЕЛЕКТИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Блаженникова И. В., Соловьев Н. Д.

студент, 4 курс

кафедра аналитической химии, химический факультет СПбГУ,

Санкт-Петербург, Россия

blazhennikova@mail.ru

к. х. н. Иваненко Н. Б.

Свинец относится к токсичным металлам. Соединения свинца поражают кровь, почки и нервную систему, и костную ткань, а также являются канцерогенами и тератогенами.

Содержание свинца нормируется в цельной крови человека, поэтому необходимы надежные методики его количественного определения. Содержание свинца в крови мало (десятки — сотни мкг/л), следовательно, необходимо использование высокочувствительных методов для его определения. В данной работе была предложена методика прямого определения свинца в цельной крови методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и Зеемановской коррекцией неселективного поглощения. Методика не требует предварительного разложения проб крови. Пробоподготовка заключалась в простом разбавлении цельной крови 1:10 по объему деионизованной водой. В качестве атомизатора применяли графитовые печи с интегрированной платформой Львова. Была оптимизирована температурно-временная программа нагрева атомизатора и изучено влияние хлорид-иона, модификаторов на аналитический сигнал свинца. Правильность результатов была доказана анализом стандартного образца состава крови Seronorm™ Trace Elements Whole Blood L-3. Пределы обна-

ружения свинца в крови 0,3 мкг/л, относительное стандартное отклонение не превысило 7%. По разработанной методике проанализированы пробы крови рабочих вредного производства, результаты анализа совпали с результатами, полученными методом инверсионной вольтамперометрии по аттестованной методике.

ЦИКЛИЧЕСКОЕ ИНЖЕКЦИОННОЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В НЕФТЕПРОДУКТАХ

Шишов А. Ю.

Студент, 4 курса

Кафедра аналитической химии, химический факультет СПбГУ,

Санкт-Петербург, Россия.

andrey.shushov.rus@gmail.com

к. х. н. доцент Булатов А. В.

В качестве различных присадок нефтепродуктов (масел и смазок) для повышения их электроизоляционных и гидрофобных свойств. Неорганические формы кремния могут содержаться в нефтепродуктах в виде механических примесей. В процессе эксплуатации нефтепродуктов органические и неорганические формы кремния могут переходить в форму оксида кремния, который обладает сильным абразивным свойством, следствием чего является быстрый износ контактирующих с нефтепродуктами поверхностей. Поэтому существует задача определения общего содержания кремния в нефтепродуктах.

В аналитической практике для определения кремния в нефтепродуктах используются спектральные методы (ААС, АЭС с ИСП) [1, 2], требующие дорогостоящего оборудования и трудно поддающиеся автоматизации. Наиболее привлекательными с точки зрения доступности аналитического оборудования и простоты автоматизации остаются фотометрические методы.

Разработана методика фотометрического определения кремния в нефтепродуктах, включающая предварительную конверсию органических и неорганических форм кремния в форму силикат-ионов с последующим их определением в условиях циклического инъекционного анализа по реакции образования восстановленной молибдодокремниевой гетерополикислоты. Предел обнаружения кремния составил 1 мкг/г при массе пробы 1 г.

Литература:

- [1] IP 470/05. Determination of aluminum, silicon, vanadium, nickel, iron, calcium, zinc and sodium in residual fuel oil by ashing, fusion and atomic absorption spectrometry.

[2] ASTM D 5184—91. Standard test methods for determination of aluminum and silicon in fuel oils by ashing, fusion, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and atomic absorption spectrometry.

Авторы выражают благодарность Совету по Грантам Президента РФ (Грант МК-550.2010.3) и РФФИ (Грант 10-03-00007-а) за поддержку проводимых исследований.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОХРАТОКСИНА А В КУКУРУЗНОМ ГЛЮТЕНЕ И КОРМАХ ДЛЯ ЖИВОТНЫХ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Смирнов С. В.

студент, 5 курс

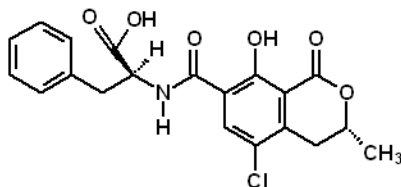
Кафедра аналитической химии, химический факультет СПбГУ,

Санкт-Петербург, Россия

sergwert@mail.ru

д. х. н. Родинков О. В.

Микотоксины (от греч. *mykes* — гриб и *toxikon* — яд), токсичные продукты жизнедеятельности микроскопических (плесневых) грибов. Являются природными загрязнителями зерна злаковых, бобовых, семян подсолнечника. Они могут образовываться во многих пищевых продуктах при хранении (вследствие неправильного хранения — повышенная влажность, нарушение температурного режима), под действием развивающихся в них микроскопических грибов. В настоящее время известно несколько сотен микотоксинов, обладающих мутагенными (в том числе канцерогенными свойствами). Среди этих соединений наибольшую опасность для здоровья человека и животных представляют афлатоксины, охратоксины, трихотецены, патулин, зеараленон. Из группы охратоксинов наиболее токсичные свойства проявляет Охратоксин А (им наиболее часто загрязняются пищевые продукты):



Для основных микотоксинов в большинстве стран установлены ПДК. Действующие в ЕС нормы устанавливают ПДК Охратоксина А на уровне 5,0 мкг/кг.

Целью настоящей работы является разработка методики определения

охратоксина А в сырье (кукурузный глютен) и кормах для животных методом ВЭЖХ. В работе наибольшее внимание уделено стадиям экстракции и очистки экстрагента на иммуно-аффинной колонке, а также параметрам хроматографического разделения и оценке метрологических характеристик методики (предел обнаружения, предел количественного определения, диапазон линейности градуировки, величины степени извлечения на различных концентрационных уровнях, воспроизводимость.)

ПРЯМОЙ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ПРОБ С ПОМОЩЬЮ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИМПУЛЬСНЫМ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ: ОТ ПРОВОДНИКОВ К ДИЭЛЕКТРИКАМ

Губаль А. Р.

аспирант, 1 курс

Кафедра аналитической химии, химический факультет СПбГУ,

Санкт-Петербург, Россия

anchen_88@mail.ru

д. ф.-м. н., проф. Ганеев А. А.

В современной аналитической химии на фоне активного развития наноиндустрии и получения новых материалов особую важность приобрели методы прямого твердотельного анализа. Среди методов этой группы масс-спектрометрия тлеющего разряда становится все более популярной в силу своих определенных преимуществ. Первоначально она использовалась для анализа только проводящих проб, что являлось существенным недостатком в условиях все более усложняющихся аналитических задач. С применением радиочастотного и импульсного типов разряда стал возможен анализ проб различной проводимости. Однако несмотря на такой успех, в этой области остается еще ряд нерешенных проблем как с точки зрения реализации анализа полупроводниковых и непроводящих материалов, так и с точки зрения происходящих в плазме процессов и механизмов распыления таких проб

В настоящей работе исследуется метод времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом с точки зрения возможностей проведения как общего, так и послойного анализа материалов различной проводимости.

Предлагаемый метод был экспериментально опробован (масс-спектрометр Люмас-30) для анализа твердотельных проб [1—3]. Показано его успешное применение для прямого определения как макро-, так и микрокомпонентов в пробах различной проводимости. В частности, в отно-

шении полупроводников, продемонстрирована возможность прямого анализа солнечного кремния [3], ZnSe, CdTe, SiC, и GaN. При этом для карбида кремния и нитрида галлия был обнаружен специфический механизм распыления. В первые моменты взаимодействия с плазмой разряда происходит обеднение пробы более летучим компонентом, и образуется т. н. «особый» слой толщиной несколько атомных слоев, обладающий значительно большей проводимостью, чем исходная проба, в результате чего дальнейшее распыление происходит подобно проводящим образцам.

На примере сапфира показана возможность анализа непроводящих проб.

Получены концентрационные профили ряда покрытий различной толщины и проводимости (медного покрытия толщиной 1 мкм на кремниевой подложке, платинового покрытия на ниобии, толщиной 14 мкм, пленки нитрида галлия на сапфире, многослойной структуры SeAs-Ag (10 слоев), состоящей из «толстых» (50 нм) слоев SeAs и очень тонких (не более 3 нм) слоев Ag). Оптимизацией условий разряда (ток, давление, напряжение, длительность и частота импульсов, задержка выталкивающего импульса) удалось получить и стабилизировать необходимые скорости распыления.

Проведена работа по решению проблем интерференций и градуировки. Показано, что при оптимизации параметров разряда и использовании небольшой (0,3%) добавки водорода в разрядный газ удается на несколько порядков уменьшить влияние газовых и кластерных компонентов [1]. Для решения проблем градуировки был опробован метод относительных чувствительностей [2]. Полученные результаты показали, что процедура градуировки может быть существенно упрощена и возможно проведение полуколичественного анализа твердотельных объектов без использования стандартных образцов состава.

Таким образом, времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом позволяет проводить прямой высокочувствительный анализ проб различной проводимости и обладает следующими характеристиками: послойное разрешение 1—3 нм, глубина анализа несколько сот мкм, скорость распыления 3—15 нм/с, пределы обнаружения 5—100 ppb, диапазоном определяемых концентраций 8—9 порядков, возможен анализ без использования стандартных образцов.

Литература:

- [1] Губаль А. Р., Ганеев А. А., Потапов С. В., Тюкальцев Р. В., Злоторович А. *Масс-спектрометрия*, **6**, № 1, 67—76 (2009).
- [2] Ганеев А. А., Губаль А. Р., Потапов С. В., Тюкальцев Р. В. *Журн. Аналит. Химии*, **64**, № 7, 715—723 (2009).
- [3] Ганеев А. А., Губаль А. Р., Потапов С. В., Тюкальцев Р. В. *Масс-спектрометрия*, **6**, № 4, 289—294 (2009).

СИНТЕЗ МОНОЛИТНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ТСХ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ АНАЛИЗЕ БЕЛКОВ

Егорова О. С.

студентка, 5 курс

кафедра органической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

olsegorova@gmail.com

д. х. н. проф. Карцова А. А., к. х. н. Малахова И. И.

Экспрессный анализ белков — диагностических маркеров различных заболеваний — является важной аналитической задачей. Одной из главных проблем при их определении является необратимая сорбция на поверхности стационарной фазы, затрудняющая качественный и количественный анализ.

Совершенно новым подходом в планарной хроматографии является разработка ТСХ-пластин, для которых в качестве неподвижной фазы выбран пористый монолитный полимер. Монолитные неподвижные фазы получают прямой сополимеризацией метакриловых полимеров, роль разделительного пространства в которых выполняют поверхность и объем проточных каналов (пор), обеспечивающих высокую скорость массообмена.

Представленная работа посвящена синтезу монолитных пластин на основе мономеров ГМА-ЭДМА (глицидилметакрилат-этиленгликольдиметакрилат) и БМА-ЭДМА (бутилметакрилат-этиленгликольдиметакрилат) методами фото- и СВЧ-полимеризации. С помощью электронной микроскопии (SEM) изучена структура слоев и установлены размеры пор и микроглобул. На примере тестовой смеси красителей показано, что разделение на синтезированных монолитных слоях состава ГМА-ЭДМА осуществляется в режиме обращенно-фазовой хроматографии по гидрофобному механизму.

В последнее время стало известно о том, что в крови человека и животных, образуется ряд антибактериальных катионных белков, появление которых стимулируется физиологической активностью тромбоцитов против различных видов патогенов, попадающих в кровотоки [1,2]. Показано, что при этом образуется и ряд анионных белков (ТАБ), обладающих различным вкладом в антибактериальную защиту организма при слабощелочных и слабощелочных рН [3]. В работе исследуется разделение подобных систем на полученных монолитных слоях.

Литература:

- [1] Krijssveld J. S., Zaat A. J., Meeldijk J., van Veelen G., Fang, G., Poolman B., Brandt E.. Trombocidines, microbicidicidal proteins from human blood platelets, are

- C-terminal deletion products of CXC chemokines//*J. Biol Chem.* 2000. Vol. 275. P. 20374—20381
- [2] Yeaman M. R., Tang Y.-Q., Shen A. J., Bayer A. S., Selsted M. E. Purification and in vitro activities of rabbit platelet microbicidal proteins//*Infect. Immunol.* 1997. Vol. 65. P. 1023—1031
- [3] Tang Y.-Q., Yeaman M. R., Selsted M. E. Antimicrobial peptides from human platelets//*Infection and Immunity.* 2002. Vol. 70 P. 65—6533

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ ЦИФРОВОЙ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛЮНЫ

Савинов С. С.

студент, 5 курс

кафедра аналитической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

s.sergei.s@mail.ru

Проф., д. ф.-м. н. Дробышев Анатолий Иванович

Анализ слюны является новой областью клинических исследований. Выделение слюнных желез изотонично по содержанию некоторых металлов плазме человека. **Рядом авторов [1—2] обнаружены зависимости содержания** некоторых элементов от пола, возраста, вредных привычек, болезней, лечения медицинскими препаратами, влияния окружающей среды. Помимо этого, отбор проб неинвазивен, а хранение образцов отличается легкостью и экономичностью.

Анализ слюны для определения содержания микроэлементов получил распространение лишь в последние десять лет. Объяснением данного факта является развитие и совершенствование физико-химических методов анализа с целью снижения пределов обнаружения тяжелых металлов в сложных по основному составу биологических объектах и, в частности, в слюне [3].

Целью данной работы являлись доработка и оценка метрологических характеристик разработанной нами ранее [4] методики атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА) в дуге переменного тока с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода с использованием современной системы регистрации спектра с применением фотодиодных линеек. Для АЭСА, как и для многих других методов анализа, существует проблема влияния матричных компонентов. В большинстве случаев данная проблема устраняется введением дополнительной стадии анализа — пробоподготовки. Приоритетной задачей данного исследования являлось сохранение возможности избежать этой стадии. В связи с чем были осуществлены

поиски нивелирования влияния основы за счет увеличения силы тока [5] (что влечет увеличение температуры плазмы и, следовательно, повышение эффективности возбуждения атомов) и внесения в образцы спектрального буфера (для приведения проб анализируемых образцов и стандартных образцов к общему макросоставу, от которого зависит стабильность испарения проб и воспроизводимость условий возбуждения их спектра).

Результаты анализа исходной пробы и проб, подвергнутых обработке азотной кислотой и перекисью водорода (наиболее часто используемые реагенты при анализе биологических образцов) оказались идентичными, что доказывает возможность исключения стадии пробоподготовки из схемы анализа. Проверка разработанной методики с помощью метода разбавления-добавки и метода увеличения объема пробы выявила отсутствие систематической ошибки, а значит и влияния матрицы.

В связи с вышеизложенным, был сделан вывод о применимости разработанной методики к анализу биологических жидкостей, в частности, слюны. В работе был проведен непосредственный анализ реальных образцов для определения в них содержания ряда элементов, в частности, Al, Mg, Mn, Zn, Cu, Na, Ca, Ni, Ti, Fe, P, Si, B.

Литература:

- [1] Watanabe K., Tanaka T., Shigemi T., Hayashida Y., Maki. Mn and Cu concentrations in mixed saliva of elementary school children in relation to sex, age, and dental caries.//*Journal of Trace elements in Medicine and Biology.* v.23, p. 93—99 (2009).
- [2] Wang D., Du X., Zheng W. Alteration of saliva and serum concentration of manganese, copper, zinc, cadmium and lead among career welders.//*Toxicology Letters* v. 176, p. 40—47 (2008).
- [3] Johan K. M. Aps, Luc C. Martens Review: The physiology of saliva and transfer of drugs into saliva.//*Forensic Science International* v. 150, p. 119—131 (2005)
- [4] Савинов С. С. Спектральное определение содержания микроэлементов в слюне человека. // **IV Научная конференция студентов и аспирантов химического факультета СПбГУ. Тезисы докладов**, с 34—36 (2010).
- [5] Терек Т., Мика И, Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. М.: Мир т. 1, 1982. 238 с.

ЦИКЛИЧЕСКОЕ ИНЖЕКЦИОННОЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Мединская К. Ю.

студентка, 4 курс

Кафедра аналитической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

bulatov_andrey@mail.ru

к. х. н., доцент Булатов А. В.

Одной из важных задач экологического мониторинга атмосферного воздуха является определение в нем оксидов азота, которые относятся к так называемым «кислым газам», при взаимодействии которых с парами воды в атмосфере происходит образование кислотных дождей и смогов, изменяющих кислотно-основный баланс атмосферы, вызывающих отравление гидро- и литосферы. Их появление в атмосфере преимущественно обусловлено сжиганием ископаемых видов топлива, биомассы и применением удобрений.

Учитывая то, что определение оксидов азота относится к числу постоянно выполняемых массовых анализов, для реализации этой задачи предпочтительны автоматизированные методики с использованием принципов проточных методов анализа.

Существующие автоматизированные методики определения оксидов азота в атмосферном воздухе в вариантах проточно-инжекционного (FIA) и последовательного инжекционного анализа (SIA) имеют ряд существенных ограничений, связанных непосредственно с основополагающими принципами используемых методов FIA и SIA. **Заложенный в этих методах принцип «контролируемой дисперсии» зон аналитов в гидравлических трассах приводит к снижению чувствительности методик проточного анализа по сравнению с автоматизируемыми статическими аналогами.** Кроме того, в случае FIA и SIA сложно достичь оптимальной чувствительности из-за многоступенчатых кинетически замедленных реакций образования аналитических форм, к которым относятся реакции образования азосоединений, на которых основано фотометрическое определение оксидов азота.

Поэтому актуальным является поиск методических и инструментальных решений, которые позволили бы автоматизировать статические методики определения оксидов азота в воздухе, сохранив их чувствительность при адаптации к условиям проточного анализа. Общим методическим решением, наиболее адекватным сформулированной задаче, является циклический инжекционный анализ (ЦИА).

Цель настоящего исследования — разработка автоматизированной методики фотометрического определения окислов азота в воздухе методом циклического инъекционного анализа.

Для решения поставленной задачи разработана автоматизированная методика фотометрического определения оксидов азота в атмосферном воздухе, включающая их жидкостно-абсорбционное выделение из газовой фазы в боратный буферный раствор непосредственно в стандартных узлах гидравлической схемы циклического инъекционного анализатора с последующим определением по реакции с реактивом Грисса. Диапазон определяемых концентраций оксидов азота от 0,03 до 0,75 мг/м³ в пересчёте на NO₂ при объеме пробы 2 л. Время анализа — 17 мин.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Булатова А. В.; Гейбо Д. С.

Бакалавр, 4 курс; специалист, 4 курс
Аналитическая химия, химический факультет
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
geibods@gmail.com
д. х. н. Поваров В. Г.

В настоящее время существует большой интерес к созданию газочувствительных сенсоров на основе различных полупроводниковых пленок. Такие сенсоры удовлетворяют многим требованиям, предъявляемым к детекторам, используемым в газовой хроматографии, и могут быть использованы для данной цели.

Детектор изготовлен на основе пленки диоксида олова с добавками оксидов меди и ванадия. Пленки нанесены на подложку из плавленного оксида алюминия. Подложка помещена в алюминиевый корпус с нагревателем. На пленку подано внешнее напряжение 5.5 В постоянного тока. Схема без усилителя, с последовательным подключением пленки и магазина сопротивлений. Аналитическим сигналом является скачок напряжения в сети при окислении веществ на пленке. Детектор установлен на хроматограф «ЛХМ-80». Зависимость высоты отклика детектора от концентрации нелинейна в широком диапазоне концентраций, но площадь пика от концентрации линейна.

Температура оказывает сильное влияние на высоту и форму пиков. Наилучшая рабочая температура детектора 400 °С. Это обеспечивает наи-

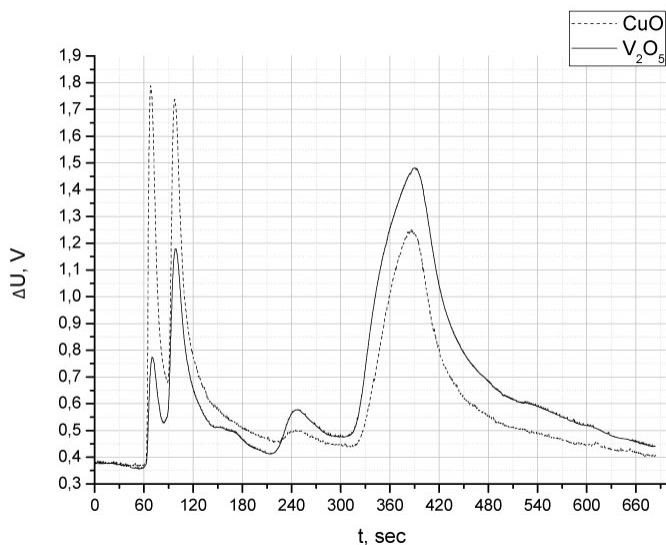
более острые пики.

Повышение концентрации катализатора в пленке приводит к увеличению аналитического сигнала, но способствует резкому повышению сопротивления пленки. Сейчас установлены пленки с 10% оксида меди и 5% оксида ванадия.

Измерительный блок изготовлен так, чтобы можно было получать аналитические сигналы одновременно от двух пленок. Это позволило провести их сравнение по различным параметрам.

Селективность пленок на определенные функциональные группы в молекуле существенно отличается для пленок с разными катализаторами.

На рисунке изображена типичная хроматограмма от 1 мкл жидкой пробы смеси состава: метанол, бутанол и гептанол. Разделение проводилось при изотермических условиях, температура колонки 120 °С. Колонка насадочная 5% SE-30 на инертоне 3 м*3 мм. Температура детектора 400 °С, газ-носитель — азот 30 мл/мин. Дополнительно необходима подача воздуха в детектор со скоростью 20—80 мл/мин.



РАЗРАБОТКА ТВЕРДОФАЗНЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Родионов П. В.

аспирант, 1 год обучения

Кафедра аналитической химии, химический факультет

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

pv_rodionov@mail.ru

д. х. н., профессор Шеховцова Т. Н.

Актуальной задачей современной аналитической химии является разработка портативных средств анализа, пригодных, в частности, к применению во внелабораторных условиях — сенсоров. Наибольшую распространенность в современной аналитической практике получили электрохимические и оптические сенсоры, что связано с их относительно невысокой стоимостью, легкостью изготовления и эксплуатации [1].

Оптические сенсоры выгодно отличаются от электрохимических тем, что нечувствительны к электромагнитным и радиационным полям, а также способны передавать аналитический сигнал без искажения на большие расстояния [2]. В литературе описано множество сенсоров со спектрофотометрическим контролем аналитического сигнала, однако следует отметить, что их чувствительность и селективность недостаточна для решения многих задач аналитической химии. В связи с этим актуальным направлением современного химического анализа является разработка оптических сенсоров с флуориметрическим детектированием аналитического сигнала.

В рамках настоящей работы предложена следующая схема флуориметрического сенсора: небольшое зеркало, на поверхности которого закреплены необходимые вещества. Нанесение чувствительного слоя на поверхности сенсора проводили по следующей методике: горизонтально расположенную подложку покрывали необходимым количеством модифицирующей смеси. После испарения жидкости на поверхности зеркала формировался чувствительный слой (рис. 1).

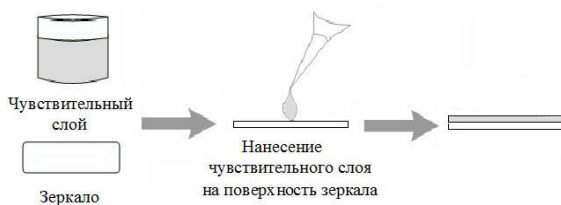


Рис. 1. Формирование чувствительного слоя на поверхности подложки

Аналитический сигнал измеряли, как спектр отражения пленки на поверхности зеркала (рис. 2). В литературе приводятся единичные сведения о флуоресцентных сенсорах подобной конструкции.

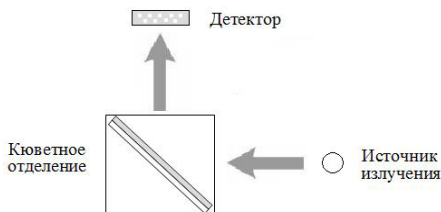


Рис. 2. Схема регистрации спектра флуоресценции.

В качестве матрицы для иммобилизации веществ на поверхности зеркала использовали природные полимеры желатин и хитозан, способные формировать механически прочные однородные пленки. С целью изучения основных закономерностей измерения флуоресценции на твердой поверхности, в роли хромогенного агента, использовали пиронин Б — органический краситель, обладающий сильной собственной флуоресценцией. Были установлены оптимальные соотношения компонентов в чувствительном слое и его толщина, позволяющие получить максимальный отклик сенсора, изучены эффекты тушения флуоресценции, а также исследована стабильность сигнала во времени. Сенсор предложенной конструкции позволяет осуществлять определение флуоресцирующих соединений на уровне 10—100 нМ.

Литература:

- [1] Егоров А.А, Егоров М. А., Царева Ю.И. Физико-химическая кинетика в газовой динамике. **6**, 1—16, 2008.
- [2] Будников Г.К. Соросовский образовательный журнал. **3**, 72—76, 1998.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ РЕАГЕНТЫ, АДСОРБЦИОННО ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТРИЦАХ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭКСПРЕСС МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Алешин Н. С.

аспирант, 3 курс

факультет химии и экологии, кафедра химии

ВлГУ, Владимир, Россия

ogre-mage-8@ Rambler.ru

д. х. н., профессор Амелин В. Г.

Контроль состояния окружающей среды предполагает наличие простых и доступных методов анализа водных объектов. В настоящее время, для этих целей достаточно широкое распространение получили тест-методы и экспресс-анализ.

В данной работе показана возможность применения твердофазной флуоресценции в химических тест-методах анализа и экспресс определении ионов металлов в питьевой и сточной воде.

Рассмотрены особенности сорбции и комплексообразующих свойств морины (МР) и люмогаллиона (ЛГ), иммобилизованных на целлюлозной бумаге. Адсорбция МР и ЛГ на целлюлозной матрице имеет нехимическую природу и описывается изотермами L5-типа (по Гильсу). К изотермам L-типа приводит параллельная ориентация молекул реагентов на поверхности целлюлозы. Установлено, что адсорбция МР на целлюлозной матрице вызывает эффект, аналогичный эффектам, наблюдаемым при сильном охлаждении растворов, что, вероятно, вызвано уменьшением внутреннего и внешнего тушения за счет жесткого закрепления молекул реагента. При адсорбции ЛГ такие эффекты отсутствуют из-за невозможности жесткого закрепления молекулы причиной которого является электростатическое отталкивание отрицательных зарядов ионодонорной группы реагента и поверхности целлюлозы.

Комплексообразование иммобилизованных реагентов с ионами алюминия (III), бериллия (II), циркония (IV) и галлия (III) происходит при более высоком значении pH по сравнению с комплексообразованием в растворе. Причиной несовпадения кислотности среды является влияние матрицы на комплексообразующие свойства реагента за счет изменения его протолитических свойств: в растворе протонированная форма существует вплоть до pH = 5 (для МР) и 6,5 (для ЛГ) на матрице депротонирование происходит уже при pH = 3 (МР) и 4 (ЛГ).

Предложено 3 способа определения концентрации определяемых ингре-

диентов: измерение длины флуоресцирующей зоны тест-полосы, визуальное детектирование интенсивности флуоресценции индикаторной матрицы, цветометрическое детектирование флуоресценции с использованием портативного флуориметра. При использовании тест-полос и визуального детектирования в качестве источника возбуждения использовали У/Ф детектор валют DORS-60, в флуориметре использован У/Ф-светодиод L-7113 (Kingbright) и фотодиод Digital color sensor S9706 (HAMAMATSU), регистрирующий одновременно красную (R) — 615 нм, зеленую (G) — 540 нм и синюю (B) — 465 нм область спектра.

Разработаны методики: на основе тест-полос из индикаторных целлюлозных матриц, заклеенных в полимерную пленку, для определения по длине окрашенной зоны 0,2—200 мг/л алюминия, 0,2—100 мг/л циркония, 0,01—100 мг/л бериллия, 0,5—90 мг/л галлия; на основе целлюлозных индикаторных матриц и динамического концентрирования определяемых компонентов, с визуальным детектированием интенсивности флуоресцирующей зоны: 0,001—1 мг/л алюминия и циркония, 0,00001—0,1 мг/л бериллия, 0,01—1 мг/л галлия; с цветометрическим детектированием флуоресценции: 0,0001—1 мг/л алюминия и циркония, 0,000001—0,1 мг/л бериллия, 0,001—1 мг/л галлия. Продолжительность анализа во всех случаях — 3—15 минут, относительное стандартное отклонение не превышает 0,1 при использовании тест-полос, 0,4 при использовании визуального детектирования интенсивности флуоресценции и 0,1 при цветометрическом детектировании.

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ БИОСЕНСОРЫ
НА ОСНОВЕ ПЛАНАРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ
БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРЬЮ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАКТАТА
В БИЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ.**

Яшина Е. И.

аспирант, 3 курс., м. н.с.

кафедра аналитической химии, химический факультет

МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

yashinamsu@gmail.com

д. х. н., проф. Карякин А. А.

Требования современного анализа — это чувствительность, избирательность, дешевизна, простота и экспрессность. Биологические сенсоры, дей-

ствии которых основано на чувствительности и избирательности биологических молекул, как нельзя лучше удовлетворяют указанным требованиям.

Химические и биологические сенсоры все более востребованы в различных областях человеческой деятельности, и, в особенности, в клинической диагностике и персонализированной терапии. Биологические сенсоры могут быть интегрированы в системы проточного и проточно-инжекционного анализа, что позволяет осуществлять непрерывный контроль анализируемых веществ.

Целью настоящей работы было создание новых высокоэффективных электрохимических биосенсоров для определения лактата на основе наноразмерных электрокатализаторов (Берлинская лазурь) и фермента лактатоксидазы, а также использование биосенсоров для оценки стрессовых состояний человека

Контроль за содержанием лактата необходим для современной медицины. Лактат как продукт гликолиза, является индикатором анаэробного метаболизма клеток. Современная спортивная медицина нуждается в определении лактата для правильного планирования тренировочного процесса, так как накопление лактата в мышцах спортсмена в процессе тренировки приводит к ухудшению результатов.

Лабораторная установка для определения лактата прошла апробацию при анализе проб крови и пота в ВНИИ физкультуры и спорта. По сравнению с наиболее распространенным глюкозо-лактатным анализатором Biosen C_Line такая установка при анализе лактата обладает в сто раз более высокой чувствительностью и в двадцать раз более низким пределом обнаружения [1]. Соответственно стоимость нашей установки в 10 раз ниже аналога Biosen C_Line. Было показано, что в течение нагрузочного теста о динамике накопления лактата можно судить по накоплению лактата в работающую мышцу, что позволит в дальнейшем перейти к неинвазивной диагностике.

Новые электроаналитические системы могут найти применение для диагностики и лечения гиперлактацидемической комы больных сахарным диабетом, шоковых состояний, спортивного стресса, травм, условий реанимации и заболеваний органов дыхания (астма, пневмония, бронхоэктазы, хроническая обструктивная болезнь легких).

Литература:

- [1] E. I. Yashina, A. V. Borisova, E. E. Karyakina, O. I. Shchegolikhina, M. Yu. Vagin, D. A. Sakharov, A. G. Tonevitsky, A. A. Karyakin. Anal. Chem., 2010, volume 82, pp. 1601—1604.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ АНАЛИЗА АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Гончарова А. А.

студент, 4 курс

Кафедра химии окружающей среды,
факультет естественных наук, НГУ, Новосибирск, Россия
nasya_nsk@yahoo.com
д. х. н., доцент Шуваева О. В.

Атмосферные аэрозоли являются неотъемлемой компонентой атмосферы и оказывают значительное влияние на общее состояние окружающей среды. Изучение их химического состава позволяет нам получить важную информацию о степени загрязненности территории, особенно вблизи антропогенных источников. Целью данной работы являлась разработка методологии определения макро- и микроэлементного состава атмосферных аэрозолей, формирующихся на территории Западной Сибири.

В качестве метода анализа применяли атомно-эмиссионную спектрометрию с различными источниками возбуждения спектров: индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и дуговой плазмой постоянного тока (ДТП-АЭС). Для установления фазового состава аэрозолей применяли рентгенофазовый анализ, на основе данных которого разрабатывали процедуру подготовки пробы к ИСП-АЭС-анализу с применением микроволнового разложения.

На основе полученных данных были предложены методические рекомендации по определению микро- и макроэлементного состава в различных по своему происхождению и составу атмосферных аэрозолях Западной Сибири. Основной акцент был сделан на проблеме переведения определяемых элементов (аналитов) в раствор.

Несмотря на значительное количество методических разработок, представленных в современной литературе, единый подход к решению задачи на данный момент отсутствует. Безусловно, создание универсальной методики не представляется возможным, так как аэрозоли различного происхождения существенно различаются по своему основному (главным образом, минеральному) составу. Поэтому в разработке общей методологии анализа атмосферных аэрозолей на примере ряда образцов, отобранных на территории Западной Сибири

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СРЕДА, 20 АПРЕЛЯ

СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК КОМПОНЕНТЫ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ БЕЛКОВ

Потолицына В. Е.

магистрант, 2 курс

кафедра органической химии, химический факультет

СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия

potolitsynavera@gmail.com

д. х.н., проф. Карцова А. А., к. х.н. Бессонова Е. А.

Использование дендритных полимеров (*сверхразветвленные полимеры и дендримеры*) в качестве компонентов хроматографических и электрофоретических систем (КЗЭ, МЭКХ, КЭХ), позволяют значительно расширить аналитические возможности методов разделения, в первую очередь, благодаря уникальным свойствам этих материалов.

Наиболее важными их характеристиками являются: большое число терминальных функциональных групп; мицеллоподобная структура, (в отличие от мицелл растворы полимеров характеризуются низкой вязкостью); наличие внутримолекулярных полостей, способных участвовать в образовании комплексов типа «*гость-хозяин*».

В работе использованы новые водорастворимые олигосахаридные производные сверхразветвленного полиэтиленimina (PEI—Mal), различающиеся степенью функционализации мальтозой, массой ядра (5 и 25 кДа) и гидрофильностью, как компоненты электрофоретических систем при определении белков (*лизоцим, миоглобин, инсулин и альбумин*).

Изучено влияние сверхразветвленных полимеров в качестве *псевдостационарных фаз* в электрокинетической хроматографии (ЭКХ) на эффективность и селективность разделения аналитов. Варьировались значения pH буферного электролита и концентрации полимеров:

- pH 2.2: молекулы белков и полимеров находятся в катионной форме;
- pH 8.5: молекулы белков — в анионной форме, а полимеров — в катионной;

- рН 10.2: молекулы белков и полимеров находятся в анионной форме.

Показано, что дендритные полимеры выполняют функцию как *псевдо-стационарной фазы* в ЭКХ, так и модификатора внутренних стенок кварцевого капилляра, что независимо было подтверждено созданием и исследованием PEI—Mal динамически модифицированных кварцевых капилляров в КЗЭ.

Введение в состав рабочего буфера полимера препятствует адсорбции белков стенками кварцевого капилляра, увеличивает воспроизводимость параметров миграции, приводит к росту эффективности в 2—5 раз и селективности разделения белков.

Альтернативой динамическому покрытию являются капиллярные колонки с нанесенным тонким пористым слоем сорбента на внутреннюю поверхность кварцевого капилляра — *PLOT*-колонки, которые синтезированы нами на основе сверхразветвленного полимера и полиметакрилатного монолитного сорбента. Получены сравнительные оценочные характеристики при разделении белков на модельных системах с использованием *PLOT*-колонок.

ЦИКЛИЧЕСКОЕ ИНЖЕКЦИОННОЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ «ФЕНОЛЬНОГО ИНДЕКСА» В ВОДНЫХ СРЕДАХ С ON-SITE КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Тимофеева И. И.

студент, 5 курс, кафедра аналитической химии,
факультет химический
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
peremenka567@gmail.com
к. х. н., доц. Булатов А. В.

Фенолы относятся к числу сравнительно распространенных органических загрязнителей водных сред, что связано с их широким применением во многих отраслях промышленности. При попадании в организм человека фенолы способны вызывать нарушение функций нервной системы и могут быть причиной онкологических заболеваний. ПДК фенолов в воде по существующим нормативам составляет 1 мкг/дм³ [1], что накладывает соответствующие требования на методики их определения в воде.

В аналитической практике для количественной оценки содержания фенолов в водных средах используется интегральный показатель — «фенольный индекс», под которым понимают содержание алкилфенолов и их производных, реагирующих с 4-аминоантипирином (4-ААП) [2]:

Разработана автоматизированная методика фотометрического определения «фенольного индекса» в водных средах в условиях циклического инжекционного анализа, предполагающая предварительное выделение алкилфенолов и их производных из пробы воды непосредственно в процессе пробоотбора путем ее фильтрации через экстракционно-хроматографическую колонку с раствором трибутилфосфата в четырёххлористом углероде (5:1) в качестве неподвижной фазы, удерживаемой на пористом политетрафторэтилене. Достигнут предел обнаружения «фенольного индекса» 0,1 мкг/дм³ при объеме пробы 0,2 дм³.

Литература:

- [1] Лазарев Н. В. Вредные вещества в промышленности. СПб: Химия. 1971. 832 с.
- [2] СанПиН 2.1.4.559—96 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества».

Авторы выражают благодарность Совету по Грантам Президента РФ (Грант МК-550.2010.3) и РФФИ (Грант 10-03-00007-а) за поддержку проводимых исследований.

ДИАМИДЫ ДИПИКОЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ — ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИОНОФОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Спиридонов И. Г.

Аспирант, 2 курс

Кафедра радиохимии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

i. g. spiridonov@yandex.ru

д. х. н., проф. Власов Ю. Г.

В ходе данного исследования изучалась возможность применения в качестве активных компонентов для мембран химических сенсоров соединений, показавших высокую экстракционную способность по отношению к ряду редкоземельных элементов (РЗЭ) в экспериментах по жидкостной экстракции. Проводилось изучение электрохимических свойств полимерных мембран химических сенсоров десяти типов на основе восьми различных производных диамидов дипиколиновой кислоты. Полимерные мембраны были изготовлены из пластифицированного о-нитрофенилоктиловым эфиром поливинилхлорида. В качестве катионообменных добавок в восьми сенсорах использовался хлорированный дикарболлид кобальта в H⁺-форме, в остальных калиевая соль тетракис [3,5-бис (трифторметил)фенил]бората. Активными компонентами в полимерных мембранах явля-

лись следующие производные диамидов дипиколиновой кислоты: N, N', N, N'-тетраэтилдипиколинамид, дипиперидиндипиколинамид, N, N', N, N'-тетраизобутилдипиколинамид, N, N'-диметил-N, N'-дициклогексилдипиколинамид, дигидрохиолиндипиколинамид, N, N'-диэтил-N, N'-ди(орто)голилдипиколинамид, N, N'-диэтил-N, N'-ди(пара)голилдипиколинамид, N, N'-диэтил-N, N'-ди(парафтор)фенилдипиколинамид.

Чувствительность сенсоров изучалась методом калибровки (градуировки) по серии растворов индивидуального иона РЗЭ в диапазоне концентраций 10^{-7} – 10^{-3} М при фиксированном значении рН=2. Изучаемые сенсоры показали высокую чувствительность к РЗЭ, близкую к теоретической 19,6 мВ/Дек (при нормальных условиях для трехзарядных ионов), с пределом обнаружения на уровне 10^{-6} М, а также высокую электродную чувствительность, близкую к теоретической 29,6 мВ/Дек (при нормальных условиях для двухзарядных ионов) к катионам цинка, меди, свинца и кадмия, как в нейтральной среде, так и при фиксированном значении рН=3. Логарифмы коэффициентов селективности $\lg(K_{\text{Sel}_{\text{La/Ln}}})$ изученных сенсоров к ионам РЗЭ уменьшаются с увеличением атомного номера от церия до самария или европия, а затем увеличиваются к иттербию для всех типов сенсоров. Данная зависимость коррелирует с данными, полученными при жидкостной экстракции РЗЭ различными диамидами [1, 2, 3]. В работе также показано, что на логарифмы коэффициентов селективности и электродную чувствительность сенсоров, сильно влияет электронодонорная способность заместителей при атомах азота в диамидах дипиколиновой кислоты. Установлено, что с увеличением длины алифатических заместителей величины $\lg(K_{\text{Sel}_{\text{La/Ln}}})$ уменьшаются. Еще большее влияние на селективность сенсоров оказывает наличие при атоме азота арильных заместителей, образующих единую сопряжённую систему с карбонильной группой. Так например сенсоры на основе N, N'-диэтил-N, N'-ди(пара-фтор)фенилдипиколинамида имеют логарифм селективности $\lg(K_{\text{Sel}_{\text{Eu/Ln}}}) = -2,5$, тогда как у сенсоров на основе N, N'-диметил-N, N'-дициклогексилдипиколинамида $\lg(K_{\text{Sel}_{\text{Eu/Ln}}}) = -1,7$.

Литература:

- [1] Paulenova, M. Yu. Alyapyshev, V.A. Babain, R. S. Herbst, and J. D. Law Separation Science and Technology, 43, 2606—2618 (2008).
- [2] V.A. Babain, M. Yu. Alyapyshev and R. N. Kiseleva Radiochim. Acta 95, 217—223 (2007).
- [3] Э. Макрлик, П. Ванура, П. Селуцки, В.А. Бабаин, М.Ю. Аляпышев Радиохимия, 51, N 5, с. 419—422 (2009)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В СТАЛЯХ С ПОМОЩЬЮ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИМПУЛЬСНЫМ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

Усков К. Н.

Аспирант, 2 курс

Химический факультет, кафедра аналитической химии

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

The_uk@mail.ru

д.ф.-м. н. проф. Гансеев А. А.

Задача количественного определения азота в сталях является одной из наиболее приоритетных в современной металлургии в связи с активным использованием азота в качестве легирующего компонента для улучшения ряда характеристик стали — коррозионной стойкости, немагнитности, прочности и т. д. В этих сталях азот используется не как дополнительный, а как основной легирующий элемент, формирующий уникальный комплекс свойств. Кроме того, азот, в отличие от дефицитных никеля, молибдена и ниобия, можно применять в неограниченных количествах.

Повышенный интерес к азоту, как к легирующей добавке в сталях связан также с возрастающей востребованностью супердуплексных нержавеющей сталей (Superduplex stainless steel, SDSS), сочетающих в себе чрезвычайно высокие показатели механической прочности и коррозионной стойкости. Также, легирование стали азотом позволяет значительно улучшить пассивацию и увеличить устойчивость к точечной коррозии в водной среде.

Используемые прямые и косвенные методы анализа обладают рядом существенных недостатков и поэтому нуждаются в дальнейшем их усовершенствовании и доработке. Времяпролетный масс-спектрометр имеет ряд преимуществ перед другими анализаторами, главным из которых является быстродействие. Оно особенно важно для послыонного анализа, когда ионы, распыленные с одной глубины должны детектироваться одновременно. В настоящей работе предложен вариант прямого определения азота в сталях с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. Продемонстрировано успешное применение метода для образцов стали с различным содержанием азота.

Проведено исследование зависимости интенсивности сигнала азота от времени задержки выталкивающего импульса, установлено оптимальное время задержки. Предел обнаружения предлагаемого метода составил 0,03%.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА

Лопатников А. И.

Аспирант, 1 курс

Кафедра аналитической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

artlopatnikov@gmail.com

д. х. н., проф. Поваров В. Г.

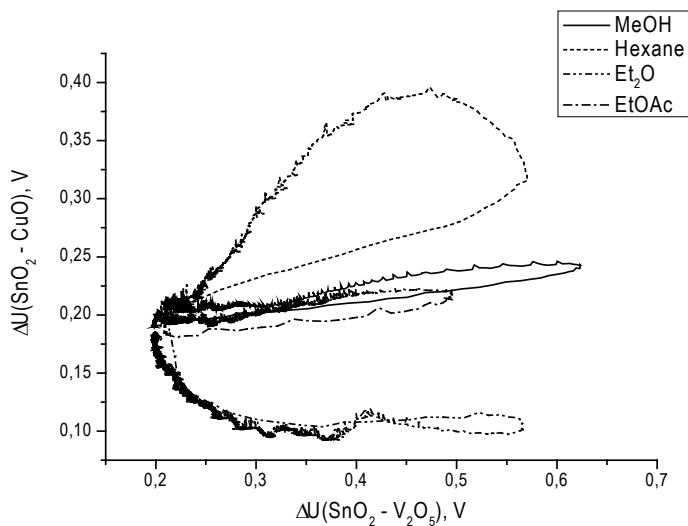
Разработка новых методов детектирования летучих органических соединений с их предварительной идентификацией является одной из главных задач аналитической химии. Немаловажными факторами при этом остаются миниатюризация и универсальность аналитических приборов, простота и доступность в эксплуатации.

Вышеперечисленным требованиям отвечают детекторы на основе пленок диоксида олова, модифицированных оксидами переходных металлов. Наличие в исследуемой пробе паров летучих органических соединений приводит к процессу их адсорбции на поверхности пленок с последующим каталитическим окислением. Механизм окисления — многостадийный с образованием ряда ионных и ион-радикальных форм. В процессе происходит перенос части электронов от зон интенсивного окисления в зону проводимости, что обнаруживается по изменению электропроводности пленки.

Полученная зависимость, представленная в графическом виде, является аналитическим сигналом, который из-за высокой специфичности протекания каталитических процессов дает возможность проведения идентификации.

Наиболее информативна графическая зависимость друг от друга откликов двух детекторов различного состава. На рисунке представлены траектории сигналов от ряда веществ, полученные на пленках $V_2O_5-SnO_2$ и $CuO-SnO_2$. Измерения проводились на хроматографе «ЛХМ-80», колонка насадочная, 5% SE-30 на инертоне, 3 мм*3 м, газ-носитель — азот, скорость 30 мл/мин, температура детектора — 350 °С, дополнительная подача воздуха в детектор — 20 мл/мин.

Повышение температуры нивелирует разницу в откликах пленок на вещество, но уменьшает время регистрации пика.



РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ЦИСПЛАТИН И НАЛОКСОН В ПЛАЗМЕ КРОВИ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС—СПЕКТРОМЕТРИИ

Ярошенко Д. В.

студент 5 курс

Кафедра органической химии, химический факультет
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия.

crazy_chemist@mail.ru

д. х. н., проф. Карцова А. А.

Определение концентрации лекарственных препаратов в биологических объектах (кровь, моча, ткани) крайне важно для оптимизации процедуры лекарственной терапии и изучения фармакокинетики и фармакодинамики. Это основной этап клинических и доклинических исследований как новых лекарственных средств, так и дженериков. Без данных о биотрансформации не может быть зарегистрирован практически ни один фармацевтический препарат.

При этом наличие даже самой современной аналитической аппаратуры без предварительных стадий пробоподготовки не гарантирует успешного решения подобной задачи вследствие многокомпонентности биологических

матриц и очень низких концентраций определяемых аналитов (~0,1 нг/мл). Важным этапом является валидация аналитического метода — экспериментальное доказательство того, что методика пригодна для решения поставленных задач.

Целью данного исследования является разработка биоаналитических методов хромато-масс-спектрометрического определения лекарственных препаратов цисплатин и налоксон в плазме крови. Налоксон используется при лечении хронического болевого синдрома у онкологических больных. Цисплатин — противоопухолевое цитостатическое средство с широким спектром активности.

Оптимизированы условия электроспрей-ионизации и хроматографического определения каждого из препаратов. Выбран способ дериватизации для цисплатина. Оптимизированы условия твердофазной экстракции и проведена валидация метода определения налоксона.

С использованием разработанных биоаналитических методов планируется проведение исследований биодоступности налоксона при различных вариантах его введения (совместно с ГОУ СПбГМУ), а также исследования общей токсичности цисплатина при проведении изолированной перфузии легкого (совместно с НИИ онкологии им. Н. Н. Петрова).

ИДЕНТИФИКАЦИЯ БИОМАРКЕРОВ ПАТОЛОГИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ БЕЛКОВОЙ ПРИРОДЫ С ПОМОЩЬЮ ВЭЖХ, MALDI TOF MS И RT-PCR

Мосина А. Г.

аспирант, 2 курс

кафедра аналитической химии, естественно- научный факультет,

МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, РФ

AlenaGMosina@yandex.ru

Проф., д. т. н. Травкин В. Ф., проф., д. х. н. Позмогова Г. Е.

Обнаружение и идентификация низкокопийных белковых и пептидных биомаркеров патологических состояний является одной из фундаментальных задач современной биомедицины и прикладного протеомного анализа. Прогресс в развитии способов идентификации полипептидов обусловлен развитием приемов аффинного обогащения и достижениями инструментальных методов.

Цель данного исследования состоит в изучении перспективности повышения чувствительности выявления биомаркеров с помощью искусствен-

ных антител нуклеотидной природы (ДНК аптамеров), а также в поиске и оптимизации условий проведения протеомного анализа с помощью таких высокочувствительных методов ДНК-диагностики, как ПЦР.

Важный этап работы состоял в оптимизации условий проведения фотоактивированных нуклеопротеиновых сшивок, лежащих в основе повышения стабильности аффинных комплексов. Варьировались источники и диапазоны УФ-облучения, его продолжительность, соотношение реагентов и состав буферных растворов. Для анализа хода реакций, выделения и очистки конъюгатов были подобраны условия для обращено-фазовой ВЭЖХ.

В результате масс-спектрометрических исследований была подтверждена возможность использования ферментативного гидролиза для удаления из раствора избытка несвязанных фотоаптамеров при разработке систем аффинного обогащения пептидных биомаркеров. Это необходимая стадия для проведения ПЦР — анализа в режиме реального времени.

В данной работе показано, что биомаркеры, зафиксированные в виде нуклеопротеиновых конъюгатов, доступны для идентификации с помощью ПЦР-амплификации. Для подтверждения высокой чувствительности количественного анализа пептидного биомаркера в виде нуклеопротеинового конъюгата разработана специальная система ПЦР-амплификации фрагмента ДНК в его составе, позволяющая регистрировать нарастание флуоресцентного сигнала в реальном времени (**Real-Time PCR**). **В рамках методологии** этого способа были подобраны и синтезированы необходимые олигонуклеотидные праймеры и олигонуклеотидный зонд, содержащий концевые заместители: флуоресцентную метку (остаток флуоресцеина) FAM (6-флуоресцеинил-6-карбоксамидогексил) и гаситель флуоресценции BHQ1 (Black hole quenchers, 4'- (2-нитро-4-толуилдиазо)-2'-метокси-5'-метил-азобензол-4''- (N-этил)-N-этил-2-цианоэтил- (N, N-диизопропил)). Полученные данные для модельного конъюгата ДНК-ангиотензин, свидетельствуют о том, что предложенный метод позволяет достоверно определять несколько десятков копий молекул биомаркеров в образце (примерно $1,1 \cdot 10^{-22}$ пмоль/мкл).

Таким образом, полученные результаты подтверждают потенциальную возможность применения предложенного подхода для увеличения динамического диапазона протеомного анализа. Описанный метод может быть использован для количественного определения содержания биомаркеров в клинических образцах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТРИЭТИЛАМИНА ПОРТАТИВНЫМ ФЛЕШ-ДЕТЕКТОРОМ

Умарханов Р. У.

Аспирант, 2 курс

кафедра физической и аналитической химии,

ВГТА, Воронеж, Россия

rus_270487@mail.ru

профессор, д. х. н. Кучменко Т. А.

Химические сенсоры широко применяются в качестве детектирующих устройств во многих методах анализа, однако имеют ряд недостатков, например, неконтролируемый дрейф базовой линии, часто низкая чувствительность и селективность детектирования. Многих недостатков лишены устройства, работающие по принципу пьезокварцевого микровзвешивания (пьезорезонаторы, ПКР). Сенсоры на основе ПКР позволяют определять широкий диапазон концентраций — как следовых, так и значительно превышающих ПДК вредных газов. Для получения информации в режиме реального времени без пробоотбора и пробоподготовки для диагностики воздуха предложен миниатюрный флеш-детектор (FD) на основе ПКР, модифицированных наноматериалами.

FD — компактное, миниатюрное устройство на основе одного высокоселективного, чувствительного пьезосенсора. К преимуществам FD относятся: эргономичный и компактный дизайн, расширенный ассортимент пьезосенсоров, позволяющий подбирать, перенастраивать или калибровать устройство на разные газы; возможность накопления информации, как в собственной памяти, так и на съемном носителе информации (microSD), с последующей компьютерной обработкой результатов. Время отклика детектора — 5 с. Детектирование газов происходит в режиме самопроизвольной диффузии к поверхности пьезосенсора.

Для определения в воздухе следовых концентраций триэтиламина (ТЭА), широко применяющегося в производстве ракетного топлива, пластиков, смол, предложен FD с высокочувствительным пьезосенсором, на основе комплексного сорбента с углеродными нанотрубками и азотнокислым цирконилом, позволяющего определять его в смесях сложного состава на уровне ПДК. Оценены эксплуатационные характеристики пьезосенсора с комплексным сорбентом: воспроизводимось свойств от партии к партии, селективность к ТЭА и сопутствующим основным компонентам и примесям, дрейф базовой линии, оптимизированы условия измерения.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры

инновационной России» 2009—2011, г/к № П2264 от 13.11.2009 и в рамках гранта ФЦП «Инновации России», подпрограмма «У.М.Н.И.К» по теме «Газовый флеш-детектор на наноматериалах» ГК № 7472 p/10212 от 29.01.2010 г.

ОПТИЧЕСКИЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМ ИОНЫ МЕТАЛЛОВ — НИТРОЗО-Р-СОЛЬ — ПАВ

Самарина Т. О.

аспирант, 3 год обучения

Кафедра аналитической химии, химический факультет,

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

samato13@mail.ru

проф., д. х. н. Иванов В. М.

Аналитические органические реагенты, модифицированные поверхностно-активными веществами, позволили разработать высокочувствительные методики анализа благодаря уникальным комплексобразующим свойствам образующихся ионных пар (**ИП**). Ионные ассоциаты ПАВ с соединениями класса триоксифлуоронов, реагентов трифенилметанового ряда, некоторыми моноазосоединениями широко используют для определения ионов металлов. Химико-аналитические и оптические характеристики ионных ассоциатов с оксимами в литературе не представлены. Влияние ПАВ на реакции комплексообразования 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (**НРС**) с ионами переходных металлов ранее не изучали.

Цель данной работы — изучение комплексообразования ионов Co (II, III), Fe (II, III), Cu (II), Ni (II) с **НРС** в присутствии солей алкилпиридиния (бромида цетилпиридиния, **ЦП**) и четвертичных аммониевых оснований (бромид цетилтриметиламмония, **ЦТМА**), выбор оптимальных условий проведения реакций, определение фотометрических и цветометрических характеристик исследуемых систем.

Ранее были определены химико-аналитические, оптические и цветометрические характеристики систем Co (II, III) — **НРС**, Fe (II, III) — **НРС**, Cu (II) — **НРС**, Ni (II) — **НРС**. При введении **ЦП** и **ЦТМА** отмечено значительное увеличение интенсивности поглощения и образование комплексов в более кислых средах, что существенно расширяет область существования комплексов. Так, для комплекса меди (II) в отсутствие ПАВ соотношение $\text{Me} : \text{R} = 1:1$, $\text{pH} 2.1\text{—}4.5$; $\text{Me} : \text{R} = 1:2$, $\text{pH} 6.5\text{—}7.9$, в присутствии **ЦП** и **ЦТМА** соотношение $\text{Me} : \text{R} = 1:2$ в интервале $\text{pH} 3.1\text{—}9.5$ и $2.8\text{—}10.5$ соответственно. В каждом случае необходим десятикратный молярный избы-

ток ПАВ по отношению к реагенту. Комплексообразование в более кислых средах (характерно для всех изученных систем) можно объяснить увеличением числа координированных лигандов за счет гидрофобной гидратации комплексов металлов с НРС в присутствии ПАВ.

Полученные новые аналитические формы позволяют значительно снизить нижнюю границу определяемых содержаний, увеличить чувствительность определения более чем в 2—4 раза для фотометрического варианта (в области pH 3—4) по сравнению с двухкомпонентными системами.

Фотометрические характеристики получены при 490 нм для ИП Co (II, III), Cu (II), Ni (II) и при 710 нм для ИП Fe (II, III), кислотность среды равна 3—4 для трехкомпонентных систем с ионами Co (II, III), Cu (II), Fe (II, III), для системы Ni (II) — НРС — ПАВ pH 5, длина оптического пути равна 1.0 см, $n=9$, $P=0.95$. В отсутствие ПАВ в указанных условиях комплексы не образуются или их выход не максимален. Закон Бера соблюдается во всех указанных диапазонах концентраций металлов, молярные коэффициенты поглощения систем с катионами ПАВ приведены в таблице.

Химико-аналитические и оптические характеристики комплексов переходных металлов с НРС ($n=9$, $P=0.95$)

ПАВ	Система	pH _{обр}	Диапазон линейности, М	$\epsilon \times 10^{-4}$
ЦП	Co (II) — НРС	3.1—9.8	$(0.68—6.78) \times 10^{-5}$	2.12
	Co (III) — НРС	3.7—9.2	$(0.68—6.78) \times 10^{-5}$	2.05
	Fe (II) — НРС	3.2—8.5	$(0.72—7.16) \times 10^{-5}$	1.47
	Fe (III) — НРС	3.7—9.2	$(0.72—7.16) \times 10^{-5}$	1.12
	Cu (II) — НРС	3.1—9.5	$(0.63—6.39) \times 10^{-5}$	1.12
	Ni (II) — НРС	5.1—8.5	$(1.36—6.81) \times 10^{-5}$	1.13
ЦТМА	Co (II) — НРС	2.7—10.0	$(0.68—6.78) \times 10^{-5}$	2.23
	Co (III) — НРС	3.2—10.2	$(0.68—6.78) \times 10^{-5}$	2.20
	Fe (II) — НРС	3.3—8.8	$(0.72—7.16) \times 10^{-5}$	1.60
	Fe (III) — НРС	3.8—9.5	$(0.72—7.16) \times 10^{-5}$	1.33
	Cu (II) — НРС	2.8—10.5	$(0.63—6.39) \times 10^{-5}$	1.25
	Ni (II) — НРС	4.8—8.5	$(1.36—6.81) \times 10^{-5}$	1.52

Все изученные цветометрические функции (ЦФ) линейны в указанном концентрационном интервале. Измеряли следующие ЦФ: X , Y , Z — координаты цвета в системе XYZ; L , A , B — координаты цвета в системе CIELAB; L , S , T — светлота, насыщенность и цветовой тон соответственно; W — показатель белизны; G — показатель желтизны. Практически для всех трехкомпонентных комплексов с ионами металлов вне зависимости от катиона ПАВ наиболее чувствительными являются функции G и Z , а наименее — L и X [исключение составляют комплексы с Fe (II, III) зеленого цвета — X и T наиболее чувствительны].

При изучении трехкомпонентных систем $\text{Me} - \text{HPC} - \text{ПАВ}$ цветометрическим методом установлено увеличение чувствительности аналитических реакций в 20—50 раз по сравнению с фотометрическим вариантом.

Автор выражает благодарность академику РАЕН, проф., д.х.н. В.М. Иванову за помощь в подготовке материала.

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ДЛЯ НЕИНВАЗИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ ЛАКТАТА В МЕДИЦИНЕ

Лухнович А. В.

студент, 5 курс

кафедра аналитической химии, химический факультет

МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

ksiaomao@gmail.com

д.х.н., проф. Карякин А. А.

Определение лактата необходимо в клинической диагностике при лактатном ацидозе и некоторых пульмонологических и острых сердечных заболеваниях. В последнее время всё больше внимания уделяется использованию неинвазивных методов исследования и лечения, во время которых на кожный покров и кровеносные сосуды не оказывается никакого хирургического воздействия. Основные недостатки неинвазивной диагностики заключаются в том, что концентрация определяемых метаболитов в анализируемых образцах, как правило, гораздо ниже, чем в крови, а пробоотбор занимает много времени. Таким образом, необходимы методы анализа с низким пределом обнаружения.

Целью данной работы являлось объединение концентрирующей колонки и системы проточно-инжекционного анализа с включённым высокоэффективным биосенсором для определения лактата на основе печатных электродов с иммобилизованным ферментом лактатоксидазой. В результате чего достигнуто понижение предела обнаружения, уменьшение объёма требуемой для анализа пробы и, следовательно, времени пробоотбора. Новая система электроанализа лактата испытана для неинвазивной диагностики болезней органов дыхания.

Разработаны биосенсоры для определения лактата, обладающие высокой воспроизводимостью, стабильностью, чувствительностью, низким пределом обнаружения, широким линейным диапазоном измерений и малым временем отклика. Точность определения лактата подтверждена другими

аналитическими методами (Biosen C—Line и хроматография). Разработана новая электроаналитическая система определения лактата с предварительным концентрированием. Без дополнительной пробоподготовки исследовано содержание лактата в неинвазивно собираемом конденсате выдыхаемого воздуха (КВВ) у группы пациентов-добровольцев, страдающих заболеваниями дыхательных путей. Показано, что концентрация лактата в КВВ варьируется в зависимости от заболевания пациента.

МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ β -ЛАКТАМНЫХ АНТИБИОТИКОВ

Снесарев С. В.

Аспирант, 1 курс

Каф. аналитической химии и хим. экологии, Институт химии

СГУ им. Чернышевского, Саратов, Россия

snesarevsv@rambler.ru

д. х. н., проф. Кулапина Е. Г.

В настоящее время актуальным является определение β -лактамных антибиотиков, как одной из самых распространённых групп лекарственных веществ. Объекты, в которых необходимо определять и контролировать содержание антибиотиков, весьма разнообразны: фармацевтические препараты, биологические жидкости организма человека и животных, продукты питания, сточные воды фармацевтических предприятий и др.

Существенно новый подход для раздельного определения β -лактамных антибиотиков может быть связан с применением мультисенсорных систем типа «электронный язык» [1]. Мультисенсорный подход позволяет получать информацию как о составе, так и о концентрации отдельных компонентов в сложных объектах [2, 3].

Нами предложены потенциометрические сенсоры с пластифицированными полимерными мембранами на основе органических ионообменников тетраалкиламмония и комплексных соединений серебра (I) с ампициллином, оксациллином, цефазолином, цефтриаксоном и цефотаксимом для их раздельного определения в двух-трех компонентных модельных смесях и лекарственных препаратах. Оценены количественные характеристики комплексных соединений серебра (I) с β -лактамными антибиотиками. Спектрофотометрическим методом установлен стехиометрический состав комплексных соединений серебра (I) с ампициллином, оксациллином, цефазолином, цефотаксимом; при pH 8,3 преимущественно образуются соедине-

ния состава AgL_2 ; цефтриаксон образует в аналогичных условиях комплекс $Ag_2L_2^{2-}$. Логарифмы константы устойчивости образующихся комплексов составляют 6,38; 6,11, 8,26; 7,69 и 7,56 соответственно.

Определены электроаналитические и операционные характеристики новых потенциометрических сенсоров на основе катионов тетраалкиламмония и анионов комплексных соединений серебра (I) с **ампициллином, оксациллином, цефазолином, цефотаксимом и цефтриаксоном**. Сенсоры проявляют чувствительность к исследуемым антибиотикам в диапазоне концентраций $1(5) \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$ М. Угол наклона сенсоров для ампициллина, оксациллина, цефазолина и цефотаксима составляет 54—59 мВ/рС; для цефтриаксона 29 мВ/рС. Время отклика — 30—60 сек, дрейф потенциала — 1—2 мВ/сут, срок службы — 1,5 месяца.

Оценены параметры перекрестной чувствительности сенсоров: средний наклон электродной функции ($48 < S_{sp} < 56$), фактор неселективности ($0.6 < F < 8.2$), фактор воспроизводимости ($107.9 < K < 183.0$).

Для анализа трехкомпонентных модельных смесей β -лактамных антибиотиков, состоящих из бензилпенициллина, оксациллина и ампициллина; амоксициллина, оксациллина и ампициллина; цефазолина, оксациллина и ампициллина; цефазолина, цефтриаксона, цефотоксима в концентрационном интервале $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ М создан массив из шести жидкоконтактных сенсоров на основе органических ионообменников тетраалкиламмония и комплексных соединений β -Iac-Ag. **Аналитические сигналы от мультисенсорных систем** обрабатывали методом ИНС. Использовали трехслойную нейронную сеть, состоящую из 10 нейронов в первом слое, 4 — во втором слое, 1 — в третьем.

Средняя относительная погрешность раздельного определения β -лактамных антибиотиков в трехкомпонентных смесях составила 4—6%.

Литература:

- [1] Кулапина Е. Г., Снесарев С. В., и др. Ж. Аналит. хим., 66, 82—87 (2011).
- [2] Turner C., Rudnitskaya A., Legin A. J. Biotech. 103, 87—91 (2003).
- [3] Власов Ю. Г., Лegin А. В. и др. Рос. Хим. Ж., 7, 101—108 (2008).

БЕЗРЕАГЕНТНЫЙ БИОСЕНСОР ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ И ФЕНОТИАЗИНА

Секретарева А. Н.

студент, 5 курс

Кафедра аналитической химии, химический факультет,

МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

linasecret@mail.ru

д. х. н., проф. Карякин А. А.

В настоящее время определение концентрации глюкозы — самый широко используемый метод клинического анализа. Для индивидуальных анализов необходимы персональные, простые в эксплуатации датчики, поэтому разработка систем персонального определения уровня глюкозы в крови является актуальной задачей.

Общепризнано, что лучший распознающий элемент для создания персональных глюкозных анализаторов — фермент глюкозооксидаза. В основе функционирования глюкозного биосенсора лежит явление биокатализа и электрокатализа для преобразования биохимической реакции в электрический сигнал. Все существующие сегодня тест-системы используют регистрацию продукта реакции окисления глюкозы, катализируемой глюкозооксидазой, — пероксида водорода (так называемые биосенсоры первого поколения) или редокс-активные медиаторы (т. н. биосенсоры второго поколения). Использование биосенсоров второго поколения помогает избежать проблемы зависимости отклика системы от концентрации кислорода.

Для создания биосенсора важным является правильный выбор эффективного преобразователя сигнала, а также метода иммобилизации фермента на поверхности электрода.

Цель работы: создание стабильных мембран путем соиммобилизация фермента и медиатора на поверхности электрода, формирование на этой основе безреагентного биосенсора для определения глюкозы в крови.

Для иммобилизации фермента нами была выбрана методика иммобилизации из водно-органической смеси с высоким содержанием органического растворителя с использованием геля из силоксанов в качестве матрицы. Включение фермента в готовые мембраны способствует повышению воспроизводимости биосенсора и стабильности аналитического сигнала, поскольку силоксаны оказывают стабилизирующее действие на агрегаты молекул фермента в конечных мембранах [1].

Нами найден новый медиатор для глюкозооксидазы — фенотиазин, являющийся представителем азиновых красителей. Реакционная способность

азиноз с точки зрения окисления активного центра глюкозооксидазы изучалась разными авторами, однако вследствие своей нерастворимости в воде, фенотиазин в качестве медиатора электронного переноса нигде не описан. Нами показана каталитическая активность фенотиазина в иммобилизованном состоянии в матрице на основе силоксана.

Мембраны изготавливались на основе трех различных силоксанов: винил-, γ -аминопропил и фенилсилоксанов в органическом растворителе — изопропиловом спирте. Концентрация силоксанов варьировалась от 0.1% до 1.5%. Концентрация фенотиазина — в пределах от 10^{-3} М до $5 \cdot 10^{-2}$ М.

Нами создан новый безреагентный биосенсор второго поколения на основе глюкозооксидазы и фенотиазина, совместно иммобилизованных в мембраны силоксанов. При этом медиатор не связан ковалентно с мембраной и ферментом, а диффузионно подвижен, что улучшает аналитические характеристики биосенсора. Чувствительность наилучшего сенсора в проточно — инъекционном режиме достигает 2 мА/Мсм², линейный диапазон определяемых концентраций глюкозы составляет 0.05—50 мМ.

Для анализа цельной крови проведена разработка планарных структур и прототипов микрокапиллярной ячейки на поверхности модифицированного электрода, для анализа необходимо ~1 мкл крови. Показана применимость сенсора к анализу крови.

Литература:

- [1] A. A. Karyakin, E. E. Karyakina, L. Gorton, O. A. Bobrova, L. V. Lukachova, A. K. Gladilin, A. V. Levashov. The improvement of electrochemical biosensors using enzyme immobilisation from water-organic mixtures with a high content of organic solvent//Anal. Chem. 68, 1996, 4335—4341.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ*СРЕДА, 20 АПРЕЛЯ***СОРБЦИОННО-ОПТИЧЕСКОЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИДА ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ
БРОМТИМОЛОВЫМ СИНИМ**

Адамова Е. М.

аспирант, 3 курс

Кафедра аналитической химии, химический факультет,

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Adamovaem@mail.ru

Проф., д. х. н. Иванов В. М.

Из поверхностно-активных веществ (**ПАВ**), широко применяемых в различных методах определения, наибольшее распространение получили катионные ПАВ, например бромид цетилтриметиламмония (**ЦТАБ**). Однако, методы его определения немногочисленны (в основном, электрохимические). Являясь универсальным «модификатором», он влияет на физико-химические свойства хромофорных органических реагентов, изменяя при этом метрологические характеристики соответствующих методик. Для изучения равновесий в таких системах наиболее доступны информативные фотометрические методы: спектрофотометрия в видимой области спектра и цветометрия. Такое сочетание улучшает аналитические характеристики методик определения благодаря более высокой чувствительности цветометрии по сравнению с классическим вариантом спектроскопии в растворе и дает дополнительные сведения о системе.

В основу работы положен принцип образования ионной пары (**ИП**) протонированной молекулы ЦТАБ с диссоциированным по сульфогруппе хромофорным органическим реагентом, в качестве которого выбран 3',3"-дибромтимолсульфоталеин (бромтимоловый синий, **БТС**). Присутствие в его структуре двух атомов брома обеспечит устойчивость образовавшейся ИП и легкость ее перевода в фазу органического растворителя, а наличие двух контрастных и чувствительных форм улучшит аналитические характеристики методики с его участием. В водных растворах при увеличении pH окраска БТС переходит из желтой ($\lambda_{\max} = 440$ нм) в синюю (λ_{\max}

= 620 нм), поэтому указанные длины волн выбраны как характеристические для одно- и двухзарядных форм БТС соответственно. Реэкстракцию проводили при рН максимального выхода каждой из форм: для желтой — рН 3.2, для синей — рН 12.7. Реэкстракция БТС в виде однозарядной желтой формы пренебрежимо мала, поэтому в основу дальнейшего исследования положена реэкстракция в виде его двухзарядной синей формы. Идентичность окрасок экстракта и водного раствора, содержащего однозарядный анион реагента, свидетельствует, что единственной реакционноспособной является его однозарядная форма, а продуктом взаимодействия — сольватноразделенная (рыхлая) ИП.

Оптимальный интервал рН образования ионного ассоциата ЦТАБ–БТС в растворе 2.6—5.8; он также подтвержден диаграммой распределения форм реагентов в зависимости от кислотности среды. Ионная пара образуется в водной фазе, так как по отдельности реагенты в хлороформе не переходят, что доказывает ход экстракции по механизму физического распределения и говорит об обратимости процесса. С помощью кривых насыщения установлено, что в оптимальном интервале рН молярное соотношение компонентов в ИП составляет 1:1, что подтверждает электронейтральность продукта реакции, механизм экстракции, а также выбор нейтрального экстрагента. Экстракцию проводили 5.0 мл хлороформа, реэкстракцию — 5.0 мл 0.1 М раствора NaOH. Время контакта фаз в каждом случае 1 мин. Оптические плотности экстракт и реэкстракт не изменяются в течение 1 ч, что говорит об устойчивости полученной ИП. Для количественного образования ИП необходима ионная сила раствора 0.01 и 5%-ный избыток реагента. Для обоих процессов в оптимальных условиях получены спектрофотометрические и цветометрические характеристики в зависимости от концентрации ЦТАБ в растворе. Молярные коэффициенты поглощения экстракта и реэкстракта в интервале концентраций ЦТАБ $(0.93—8.37) \times 10^{-5}$ М равны $(1.05 \pm 0.02) \times 10^4$ и $(0.68 \pm 0.01) \times 10^4$ соответственно ($l = 1.0$ см, $n = 9$, $P = 0.95$). Уменьшение молярного коэффициента поглощения реэкстракта связано с неполнотой разрушения ИП в хлороформе и переводением БТС в водную фазу. Это объясняется увеличением гидрофобной гидратации БТС в хлороформе благодаря электростатическому взаимодействию с ЦТАБ.

Измерены цветометрические характеристики: координаты цвета X , Y , Z в системе XYZ, светлота L , координаты цвета A , B в системе CIELAB, насыщенность цвета S , цветовой тон T , белизна W и желтизна G . Все цветометрические функции (ЦФ) линейно зависят от концентрации ЦТАБ в диапазоне, указанном для спектрофотометрического варианта. Наиболее чувствительной ЦФ для экстракта является Z $(5.31 \pm 0.05) \times 10^5$,

для резкстракта — $X (8.71 \pm 0.17) \times 10^4$ соответственно ($l = 0.5$ см, $n = 9$, $P = 0.95$). Узкие доверительные интервалы молярных коэффициентов поглощения и молярных коэффициентов ЦФ говорят о высокой воспроизводимости и об отсутствии ассоциатов в растворе. Молярные коэффициенты ЦФ, рассчитанные по аналогии с молярными коэффициентами поглощения в спектрофотометрии, превышают последние в 50—90 раз, что говорит об увеличении чувствительности методики определения в соответствующее число раз.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА РУД И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИ АТОМНО- АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЕРЕБРА

Бенедюк А. В.

аспирант, 4 курс

ИГХ СО РАН им. А. П. Виноградова, Иркутск, РФ

bene_a@mail.ru

д. т.н. Васильева И. Е.

Нами внедрен способ химической подготовки геологических и технологических проб к атомно-абсорбционному определению серебра, позволяющий значительно снизить стоимость выполняемых анализов за счет сокращения времени растворения пробы, уменьшения количества используемых реагентов, и сокращения стадии фильтрования полученного раствора. Согласно классической методике растворение навески пробы под действием смеси азотной и хлористоводородной кислот (1:3, царская водка) проводят в конической колбе объемом 100 мл в течение 1,5 ч при температуре 70—80 С° и периодическом перемешивании. Полученный раствор доводят до метки и отфильтровывают. От классической схемы подготовки пробы к анализу внедренная отличается тем, что разложение образцов проводят в стеклянных пробирках объемом 5—15 мл. Навеску образца и объемы добавляемых реагентов при этом уменьшают в 10 раз. Полученные после разложения растворы выдерживают в течение четырех часов при комнатной температуре до получения прозрачного раствора. Стадию фильтрования при этом сокращают.

Правильность и точность разработанной схемы анализа проверена с использованием серии стандартных образцов предприятия состава руд золотосодержащих с аттестованным содержанием серебра от 2,04 г/т до 247 г/т. Также были выполнены анализы больших партий геологических проб

(500 и 700 проб) с содержанием серебра от 1 г/т до 280 г/т. Устойчивость полученных растворов проверялась во времени. Возможность использования одноразовой посуды для растворения еще более позволит увеличить производительность анализов геологических и технологических проб. Кроме того, в таком случае практически полностью исключается возможность заражения проб при химической пробоподготовке.

В дальнейшем аналогичный подход планируется применить при химической пробоподготовке образцов руд и продуктов их технологической переработки для атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения в них 30—40 элементов.

СРАВНЕНИЕ КАТИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ ЛИПОФИЛЬНЫХ АНИОНОВ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛ СУЛЬФОСУКЦИНАТА И ТЕТРАФЕНИЛБОРАТА В МЕМБРАНАХ КАЛИЙСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Блинова Ю. Н.

студентка 1 курса магистратуры
кафедра радиохимии, ф-т химии, СПбГУ,
Санкт-Петербург, Россия
juljascka@mail.ru

Сейчас происходит бурное развитие областей аналитической химии, связанных с разработкой химических сенсоров различных типов. Особое место среди работ занимают исследования, посвященные ионоселективным электродам (ИСЭ), избирательным к различным катионам и анионам. Измерения с ними относительно просты, экспрессны, не требуют сложной и дорогой аппаратуры и легко могут быть автоматизированы. Пленочные ИСЭ с матрицей из пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) открывают широкие возможности варьирования сенсорных свойств путем модификации химической структуры активного вещества мембраны — ионофора, изменением концентрационного соотношения ионофор/ионообменная добавка, использованием различных растворителей-пластификаторов.

Для задания электрохимических свойств мембраны на основе пластифицированного полимера (чувствительности, селективности и др.) используются нейтральные, либо заряженные органические лиганды, а также ионообменные соединения, которые применяются для снижения электрического сопротивления мембран, облегчения ионного транспорта на границе мембрана/раствор, оптимизации селективности и др.. В мембраны, чув-

ствительные к различным катионам, вводят тетрафенил борат (ТФБ) в качестве ионообменной добавки. В некоторых случаях, например, для анализа сильно кислых растворов, применение ТФБ осложняется его ограниченной стабильностью к кислотному гидролизу. В связи с этим возникает необходимость поиска новых катионообменных добавок. Ранее в нашей лаборатории было предложено использовать ди-2-этилгексил сульфосукцинат натрия (АОТ) в качестве катионообменной добавки и было изучено электрохимическое поведение мембран с АОТ. Настоящее исследование является продолжением этой работы и посвящено изучению влияния АОТ на свойства калийселективных электродов, содержащих валиномицин в качестве нейтрального лиганда.

Были изготовлены полимерные мембраны на основе валиномицина с ТФБ и АОТ в качестве катионообменников. Изучалась чувствительность и селективность сенсоров в растворах калия, натрия и аммония. Было показано, что чувствительность и селективность мембран на основе АОТ и валиномицина не отличаются существенным образом от чувствительности и селективности мембран на основе ТФБ и валиномицина. Важным преимуществом АОТ перед ТФБ является также его стоимость, он более чем в 10 раз дешевле ТФБ, что позволяет существенно удешевить производство калийселективных ИСЭ.

МЕТОД МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

Большаков Д. С.

Аспирант

Кафедра химии, Факультет химии и экологии

ВлГУ, Владимир, Россия

bolshakov@arriah.ru

д. х. н., Амелин В. Г.

Полярные и неполярные пестициды широко используются в качестве гербицидов, инсектицидов и фунгицидов. Их определение осуществляют методами ВЭЖХ, газовой хроматографии с азотфосфорным и масс-спектрометрическим детекторами после концентрирования жидкостно-жидкостной или твердофазной экстракцией.

Альтернативным методом определения пестицидов является метод капиллярного электрофореза, интенсивно развивающийся в настоящее

время и имеющий ряд преимуществ перед методами ВЭЖХ и газовой хроматографии.

В настоящей работе оценена возможность применения метода мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) для разделения пестицидов различных классов с целью определения их при совместном присутствии в природных водах и продуктах питания.

Установлены оптимальные условия (состав ведущего электролита, напряжение электрического поля, длина волны, температура капилляра) определения не только различных классов пестицидов (неоникотиноидов, *сим*-триазинов, производных феноксикарбоновых кислот, мочевины, триазола, триазинона, имидазола/имидазолинона, бензимидазола, хлорацетамидов, фосфорорганических соединений, карбаматов и дитиокарбаматов), но и их смесей.

Многие пестициды являются неполярными (ципроконазол, тритриконазол, эпоксиконазол, карбосульфат, феноксикарб и др.) и разделение их смесей проведено методом МЭКХ. Использование МЭКХ для детектирования полярных пестицидов повышает эффективность их разделения. Введение ион-парного реагента (ацетата тетрабутиламмония) во многих случаях улучшает разрешение компонентов. Так, используя ведущий электролит на основе тетрабората, додецилсульфата натрия, ацетата тетрабутиламмония и ацетонитрила, проведено разделение смеси 14-ти производных мочевины, атразина, симазина, прометрина, дикамбы и прохлораза (время анализа не превышает 19 мин).

Осуществлено разделение смеси 7-ми *сим*-триазинов, линурона, диурона, метолахлора и МЦПА при использовании ведущего электролита на основе олеата натрия в качестве детергента.

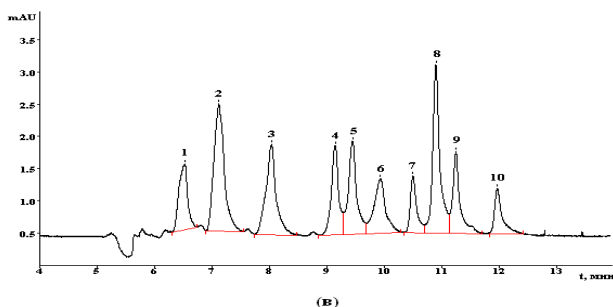


Рис. Электрофореграмма смеси *сим*-триазинов в присутствии линурона, диурона, метолахлора и МЦПА

Концентрация каждого компонента 10 мг/л.

1 — симазин, 2 — атразин + десметрин, 3 — пропазин, 4 — прометрин, 5 — тербутилазин, 6 — метолахлор, 7 — диурон, 8 — тербутрин, 9 — МЦПА, 10 — линурон

Методом МЭКХ проведено детектирование смеси неоникотиноидов (тиаметоксама, имидаклоприда и ацетамиприда) — как одного из самых перспективных на сегодняшний день классов пестицидов, используемых для обработки водоемов открытого типа.

Показана возможность определения остаточных количеств инсектицидов имидаклоприда, тиаметоксама и ацетамиприда в природных водах методом МЭКХ с УФ- детектором при 268 нм. Разделение компонентов наблюдается при использовании ведущего электролита 10 мМ тетрабората натрия, 30 мМ додецилсульфата натрия, 10 % ацетонитрила, температуре 20 °С, напряжении +25 кВ, вводе пробы 300 мбар*сек, время разделения составляет 9 мин. Концентрирование пестицидов из воды проводили методом твердофазной экстракции на картридже «Oasis HLB 60 mg». Диапазоны определяемых содержаний пестицидов составляют 0,0005—0,2 мг/л, при объеме пробы 100 мл. Продолжительность анализа около 40—60 мин, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,03.

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ФРУКТОЗЫ

Бычкова А. А.,

аспирант, 2 курс

кафедра физической и аналитической химии,
факультет экологии и химической технологии,

Чикалова А. М.,

студент 3 курса,

факультет экологии и химической технологии.

ВГТА, Воронеж, Россия

korenman@vgta.vrn.ru

д. х.н. Коренман Я. И.

Природные моносахариды являются наиболее простыми формами углеводов, которые легко усваивает организм человека. Моно- и дисахариды содержатся во многих плодах, ягодах и продуктах, изготовленных на их основе.

В связи с широким распространением аллергических заболеваний, в том числе у детей раннего возраста, актуальность приобретает употребление ими фруктовых соков без добавления сахара. Сладкий вкус такой продукции обеспечивается за счет содержания натуральных сахаров (фруктоза, глюкоза, галактоза) в специально подобранных сортах фруктов.

Однако многие соки изготавливаются разбавлением из фруктовых концентратов и вытяжек. При этом необходимо добавление подсластителей для достижения приятного вкуса и аромата. Кроме аллергических реакций, сокодержащие продукты с добавлением сахара могут усилить бродильные процессы в кишечнике и вызвать у ребенка вздутие живота и колики.

Нами разработана методика экстракционно-хроматографического селективного определения сахарозы и фруктозы в водных растворах, включающая экстракционное концентрирование углеводов органическим растворителем. Изучена экстракция сахарозы и фруктозы алифатическими спиртами C_3-C_5 . В качестве высаливателя применяли сульфат аммония и карбонат калия. Установлено, что максимальным высаливающим действием по отношению к сахарозе и фруктозе характеризуется сульфат аммония.

Наиболее полное извлечение сахарозы достигается при экстракции н.пропиловым спиртом (степень извлечения превышает 90%), в этих условиях фруктоза извлекается не более, чем на 9%.

Общее содержание углеводов в водной фазе определяли фотометрически по реакции с дихроматом калия в сернокислой среде (КФК-2 МП, $l = 1$ см, $\lambda = 590$ нм). Сахарозу определяли по реакции с резорцином в присутствии этилового спирта и концентрированной HCl ($l = 0,5$ см, $\lambda = 490$ нм). По разности рассчитывали содержание фруктозы.

Сахарозу в сокодержащих продуктах, изготовленных без добавления сахара, определяли методом восходящей хроматографии в тонком слое. К 15 см³ анализируемого раствора (напиток, сок) добавляли сульфат аммония до насыщения и 1 см³ н.пропилового спирта. Экстрагировали на вибросмесителе 7—10 мин и отделяли экстракт.

Хроматографическим шприцем отбирали $0,010$ см³ экстракта и наносили на линию старта в нижней части пластины «Sorbfil». В качестве подвижной фазы применяли смесь н.пропиловый спирт — этилацетат — уксусная кислота — вода (5: 5: 1: 3). Для проявления пятен сахарозы пластины обрабатывали смесью 1 см³ 85%-ной ортофосфорной кислоты и 10 см³ ацетона, содержащего по 1 г дифениламина и анилина, затем термостатировали при $100-110$ °С. Пластины сканировали и обрабатывали с применением офисного сканера. Строили график зависимости площади пятна от концентрации сахарозы, по графику находили содержание сахарозы в анализируемом растворе.

Полученные результаты позволяют рекомендовать н.пропиловый спирт для эффективного концентрирования сахарозы из водных сред и последующего хроматографического анализа концентрата. Погрешность определения в пределах 5—10%, продолжительность анализа 50 мин.

Авторы выражают благодарность д. х. н. Мокшиной Н. Я. за консультации.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ

Вохмянина Д. В.

аспирант, 2 курс.

Кафедра аналитической химии,

Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

vokhmyanina@gmail.com

д. х. н., проф. Карякин А. А.

В настоящее время в клинической химии большое внимание уделяется проблеме окислительного стресса, предшествующего таким серьезным болезням, как атеросклероз, почечная недостаточность, рак и др. Окислительный стресс возникает за счет нарушения в организме окислительно-восстановительного баланса. Можно предположить, что он может быть восстановлен за счет поступления восстановителей извне, через пищу. По данной причине одним из важных показателей пищевых продуктов является их антиоксидантная активность.

В настоящей работе предлагается усовершенствовать и апробировать для целей клинической диагностики новый метод определения антиоксидантной активности по кинетическим параметрам реакции разложения пероксида водорода, недавно разработанный нами для оценки общей антиоксидантной активности пищевых продуктов [1]. Пероксид водорода является сильнейшим из природных окислителей, постоянно присутствующих в человеческом организме и достаточно стабилен, что позволяет проследить полную кинетику его разложения под действием антиоксидантов. Метод основан на мониторинге реакции разложения пероксида водорода под действием антиоксидантов по уменьшению его концентрации после инъекции в образец. Датчик на пероксид водорода представляет собой планарный электрод, модифицированный пленкой берлинской лазури — самого эффективного известного катализатора восстановления пероксида водорода [2]. Изучение кинетики поглощения пероксида водорода в напитках показало, что реакция идет по псевдопервому порядку. Константа скорости в таких реакциях измеряется как тангенс угла наклона прямой в полулогарифмических координатах; антиоксидантная активность тем выше, чем больше эта константа.

Была измерена антиоксидантная активность ряда биологически-активных добавок и соков. Также была показана принципиальная применимость данного метода в клинической диагностике для анализа антиоксидантной активности плазмы крови.

Для сравнения был использован метод, основанный на спектрофото-

метрической регистрации максимума спектра поглощения тиобарбитурат-активных продуктов перекисного окисления липидов. Данные, получаемые обоими методами, были сопоставимы.

Литература:

- [1] Elena E. Karyakina, Darya V. Vokhmyanina, Tatyana G. Sazontova, Aytugan N. Sabitov, Anastasiya V. Borisova, Yury V. Arkhipenko, Vsevolod A. Tkachuk, Yury A. Zolotov, Arkady A. Karyakin. *Talanta*, **80**, 749—753 (2009).
- [2] A.A. Karyakin, E.A. Puganova, I.A. Bolshakov, E.E. Karyakina. *Angewandte Chemie, Int. Ed.* **46**, 7678—7680 (2007).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАНАДИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Вячеславов А. В.

аспирант, 1 курс

кафедра Инженерной защиты окружающей среды,
факультет Инженерной защиты окружающей среды

СПбГТИ (ТУ), С-Петербург, Россия

classik632@yahoo.com

д. х. н., проф. Ивахнюк Г. К.

к. х. н., Мосичев В. И.

Ванадий хорошо известен в медицине, как инсулин подобный активный элемент, но его предел токсичности ограничивает для использования в лечении диабета.

Показана возможность определения ванадия в биологических объектах на примере внутренних органов лабораторных крыс (почки, печень, селезенка, яичники), которые заведомо получали его в виде комплексных соединений, а также где именно он накапливается в организме.

Для минерализации тканей применялась система микроволной автоклавной пробоподготовки Speed wave 4 (Berghof Products + Instruments GmbH, Германия).

Для определения ванадия применялся ИСП-спектрометр Optima 7300 DV (Perkin Elmer, США), в качестве аналитических линий были опробованы наиболее чувствительные: 202,547 нм; 270,093 нм; 289,164 нм; 290,880 нм; 292,402 нм; 309,310 нм; 310,230 нм; 311,071 нм. Так же была рассмотрена возможность использования аналитических линий, находящихся в вакуумной УФ-области спектра. Для стабилизации аналитического сигнала использовался метод внутреннего стандарта (раствор иттрия 1 мг/дм³), а для под-

тверждения достоверности полученных данных метод добавок — «введено-найдено».

На основе полученных данных можно сделать вывод о пригодности в качестве аналитических линий 290,880 нм и 292,402 нм, которые показали себя наиболее стабильными по метрологическим характеристикам при определении микроколичеств аналита: суммарная относительная погрешность составила 4,2% и 3,4%, предел обнаружения 0,06 мг/дм³ и 0,007 мг/дм³ соответственно. Остальные аналитические линии оказались неэффективными применительно к биологическим объектам данного рода вследствие наличия спектральных помех или недостаточной чувствительности линий.

По полученным результатам можно утверждать, что ванадий в большей степени накапливается в процессе его биотрансформации в почках, в меньшей степени в печени и селезенке.

ОЦЕНКА ФАЗОВОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАДКА ИНДИЙ-ПЛАТИНА

Габдурахманова Э. М., Горчаков Э. В.

аспирант, 1 курс

Каф. ГРПИ, ИПР

ГОУ ВПО «НИ ТПУ», Томск, Россия

gorcakovedvard@mail.ru

д. х. н., Колпакова Н. А.

Поведение бинарных систем, в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВ) изучается лишь применительно к практике анализа этим методом. Разрабатывая подходы в изучении взаимного влияния компонентов пробы, позволяет повысить чувствительность при определении некоторых элементов. Некоторые элементы, в частности платина, не дают максимумов на вольтамперной кривой. Поэтому большое внимание уделяется косвенному определению элемента в присутствии второго элемента.

Оценка фазового состава образующихся бинарных электролитических осадков методами рентгенофазового анализа, электронографией затруднена из-за малого количества, образующегося на электроде вещества. Как правило, электролитические осадки состоят всего из 4...10 атомных слоев.

Исследования проводили с использованием анализатора ГА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) на базе Инновационного научно-образовательного центра «Золото-платина» (ГОУ ВПО «НИ «ТПУ» г. Томск). Индикаторным

электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. В качестве фонового электролита использовался 1,0 М раствор HCl. Электроосаждение бинарного электролитического осадка проводилось в течении 60 с из растворов, содержащих ионы индия (III) и платины (IV) (все стандартные растворы готовились на 1,0 М HCl). Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала ($W = 80 \text{ мВ/с}$) в области потенциалов от минус 0,2 В до плюс 0,8 В. Электрохимическую очистку поверхности электрода проводили в течение минуты при потенциале плюс 1,0 В в фоновом электролите или механически, шлифуя электрод об фильтровальную бумагу, после каждой серии измерений.

Система индий — платина. Вольтамперные кривые электроокисления бинарного электролитического осадка платина-индий с поверхности графитового электрода приведены на рис. Как видно из рис., на вольтамперной кривой электроокисления осадка индий-платина наблюдается один пик. Так же видно, что рост от концентрации платины равномерный и можно применять в аналитических целях.

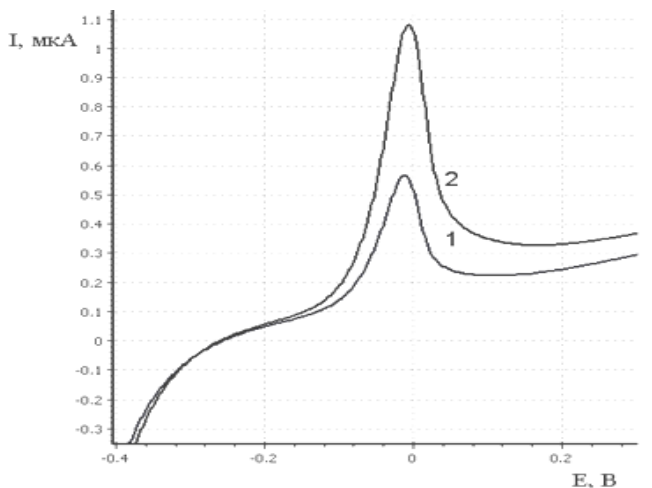


Рис. Вольтамперные кривые электроокисления осадка индий-платина.

1) $C_{Pt(IV)} = 2 \text{ мг/дм}^3$; 2) $C_{Pt(IV)} = 4 \text{ мг/дм}^3$.

Согласно фазовой диаграмме индий платина образуют между собой 7 интерметаллических соединения состава: Pt_3In , Pt_2In , Pt_3In_2 , Pt_2In_3 , $PtIn_2$, Pt_3In_7 , $Pt_{13}In_9$. Используя уравнение Полинга, был рассчитан потенциал анод-

ного пика образующегося ИМС на вольтамперной кривой.

В таблице приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциала анодного пика селективного электроокисления индия для всех семи ИМС с платиной.

Таблица

Сравнение рассчитанных и экспериментально определенных значений потенциалов пиков электроокисления индия из ИМС с платиной

Потенциал анодного пика индия	Состав ИМС						
	Pt ₃ In, X ₁ =0,25	Pt ₂ In X ₁ =0,33	Pt ₂ In ₃ X ₁ =0,6	Pt ₃ In ₂ X ₁ =0,4	PtIn ₂ X ₁ =0,67	Pt ₃ In ₇ X ₁ =0,7	Pt ₁₃ In ₉ X ₁ =0,41
ΔЕсм	-0,03	-0,045	-0,176	-0,07	-0,22	-0,234	0,0745
E _{расч} , В	-0,04	-0,025	0,105	0,00	0,15	0,164	0,045
E _{эсп} , В		-0,02					

Таким образом, электролитический осадок индий-платина представляет собой смесь чистого индия и ИМС, состава Pt₂In способного к селективному электроокислению индия, что позволяет использовать его в аналитических определениях платины в растворах.

ОЦЕНКА ФАЗОВОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАДКА ВИСМУТ-ПЛАТИНА

Габдурахманова Э. М., Глызина Т. С.

аспирант, 1 курс

Каф. ГРПИ, ИПР

ГОУ ВПО «НИ ТПУ», Томск, Россия

inosine@yandex.ru

д. х. н., Колпакова Н. А.

В рамках метода инверсионной вольтамперометрии (ИВ) разрабатываются подходы, позволяющие исключить взаимное влияние компонентов пробы. Вопросы фазового состава электролитических осадков, при совместном электроосаждении нескольких элементов, являются предметом особого интереса в методе ИВ, так как введение посторонних металлов в электролитический осадок часто изменяет поляризационные характеристики электроокисления индивидуальных компонентов.

Исследования проводили на анализаторе ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск). В качестве фонового электролита использовался 1,0 М рас-

твор HCl. Электроосаждение бинарного электролитического осадка проводилось из растворов, содержащих ионы висмута (III) и платины (IV) (все стандартные растворы готовились на 1,0 M HCl).

Система висмут-платина. Вольтамперные кривые (ВК) электроокисления бинарного электролитического осадка платина-висмут с поверхности графитового электрода приведены на рис. 1 (кр. 5). Как видно из рис. 1, на вольтамперной кривой электроокисления осадка висмут-платина наблюдаются четыре пика, налагающихся друг на друга.

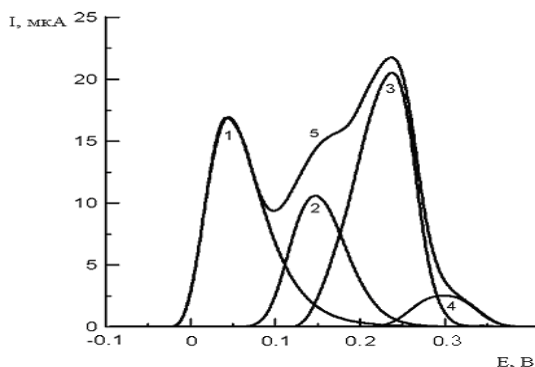


Рис. 1. Вольтамперограммы электроокисления осадка висмут-платина; 1—4 фазовые пики висмута и платины после разделения налагающихся пиков с использованием метода деления сигналов; 5-исходная вольтамперная кривая.

Согласно фазовой диаграмме висмут платина образует между собой три ИМС состава $PtBi_2$, Pt_2Bi_3 , $PtBi$ и еще один анодный пик на кривой электроокисления осадка принадлежит висмуту.

Для выяснения фазового состава электролитического осадка висмут-платина, нами использован метод кулонометрии. Для этого необходимо налагающиеся пики разделить. Нами применен метод математического разделения перекрывающихся сигналов. Основная идея метода заключается в пошаговом математическом выделении сигнала из ВК.

На рис. 1 (кр. 1—4) представлены пики после разделения налагающихся сигналов. Используя площадь под анодным пиком каждого компонента сплава, программа позволяет достаточно точно определять потенциал пика электроокисления индивидуального компонента сплава.

В табл. 1 и на рис. 2 приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных пиков висмута для всех трех ИМС с платиной.

Таблица 1

Сравнение рассчитанных и экспериментально определенных значений потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из различных ИМС с платиной

Потенциал пика висмута	Состав ИМС PtBi ₂	Состав ИМС Pt ₂ Bi ₃	Состав ИМС PtBi
$E_{\text{расч}}^{\text{В}}$	0,32	0,27	0,20
$E_{\text{эксп}}^{\text{В}}$	0,32± 0,2	0,25± 0,2	0,16± 0,2

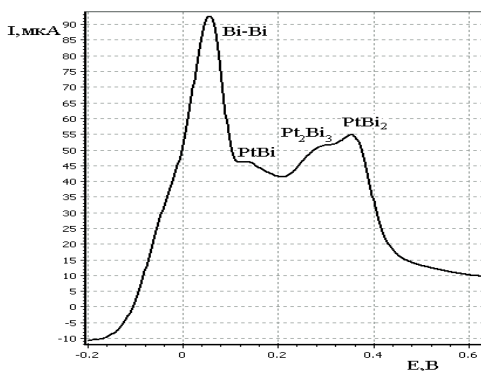


Рис. 2. Вольтамперные кривые электроокисления осадка платина-висмут с указанием фазы, при селективном электроокислении висмута.

По рассчитанным потенциалам смещения можно сделать выводы о том, при каком потенциале селективно окисляется висмут из каждого ИМС с платиной.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

Демина Е. В.

аспирант

Кафедра химии,

естественно-географический факультет,

Курский государственный университет, Курск, Россия

evgeniya-dyomina@yandex.ru

д. х. н., проф., заслуженный деятель науки РФ Басаргин Н. Н.

Исследован процесс сорбции стронция сорбентами на основе сополимера стирола с дивинилбензолом, построены изотермы сорбции. Все исследуемые сорбенты, были синтезированы на основе сополимера стирола с дивинилбензолом макропористой структуры в Центральной химической лаборатории ИГЕМа [1]. Данные о структуре сорбентов представлены в таблице 1. Сорбенты представляют собой гранулы размером 0.25—1 мм темно коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях. Для исследования были использованы очищенные сорбенты в H^+ — форме [2].

Таблица 1

Исследуемые сорбенты  , где X, Y — различные заместители

№ п/п	Название сорбента	Заместители	
		-X	-Y
1	Полистирол –2-окси-азо-2'-окси, 3,5-динитробензол	-NO ₂	-NO ₂
2	Полистирол –2-окси-азо-2'-окси, 5-нитро, 3-сульфобензол	-SO ₃ H	-NO ₂
3	Полистирол –2-окси-азо-2'-окси, 5-сульфобензол	-H	-SO ₃ H
4	Полистирол –2-окси-азо-2'-окси, 5-хлорбензол	-H	-Cl

Изотерма сорбции представляет собой зависимость содержания стронция в фазе сорбента (a) от равновесной концентрации данного иона в растворе (c) при постоянной температуре: $a = f_1(c)$. Анализ изотерм позволяет рассчитывать степени извлечения элементов при варьировании объема раствора и массы сорбента, вычислять сорбционную емкость сорбентов по ионам элементов.

Показано, что для изученных систем «элемент-сорбент» характерны изотермы Лэнгмюровского типа (рис. 1).

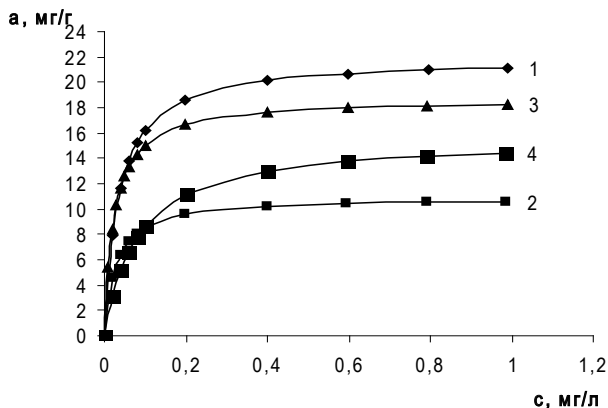


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов стронция на сорбентах 1,2,3,4 (m сорбента=20 мг, V раствора =20 мл, $t=20^{\circ}\text{C}$)

Значения коэффициентов распределения D , найденные из уравнения Лэнгмюра и сорбционная емкость исследуемых сорбентов по стронцию приведены в табл. 2.

Таблица 2

№	Название сорбента	$D \cdot 10^{-3}$, мл/г	СЕС_{Me} , мг/г
1	Полистирол –2-окси-азо-2'-окси, 3,5-динитробензол	62.5	7
2	Полистирол –2-окси-азо-2'-окси, 5-нитро, 3-сульфобензол	38.5	9
3	Полистирол –2-окси-азо-2'-окси, 5-сульфобензол	76.9	15
4	Полистирол –2-окси-азо-2'-окси, 5-хлорбензол	19.2	12

Наиболее перспективным сорбентом для дальнейшего использования является полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5-сульфобензол, так как он обладает наибольшим значением сорбционной емкости (76,9 мг/г).

Литература:

- [1] Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Жарова В.М. и др.//Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. — М.: Наука, 1980. С. 190, С. 82—116.
- [2] Басаргин Н.Н. и др. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М.: Наука, 1986. С. 200.

**Определение комбинированных пестицидов «Эфория», «Нурелл Д»
в овощах и фруктах методами газовой и высокоэффективной
жидкостной хроматографии**

Ефремова А. А., Лаврухин Д. К.

студенты, 5 курс

Кафедра химии, факультет химии и экологии

ВлГУ, Владимир, Россия

efa-3@mail.ru

д. х. н., проф. Амелин В. Г.

Комбинированные пестициды дают возможность снизить затраты на обработку и получить максимальный экономический эффект. Препарат «Эфория» (действующие вещества λ -цигалотрин и тиаметоксам) применяют для уничтожения широкого спектра вредителей на зерновых культурах. Препарат «Нурелл Д» (действующие вещества циперметрин и хлорпирифос) используют для обработки яблонь.

Для определения единичных пестицидов используют методы ГХ, ВЭЖХ, однако не изучено взаимного влияния на разделение и определение пестицидов при их совместном применении (комбинированные пестициды).

В данной работе показана возможность применения метода ВЭЖХ и ГХ для разделения и определения пестицидов при их совместном присутствии в сельскохозяйственной продукции.

Использовали жидкостной хроматограф с диодноматричным детектором «Flexar DAD» («Perkin-Elmer», США), колонку XTerra™ RP18 3,9 × 150 мм. Состав подвижной фазы — вода: ацетонитрил, градиентное элюирование от 20% до 80% ацетонитрила. Скорость потока 1,2 мл/мин, детектируемая длина волны 220 нм. Газовый хроматограф с электрозахватным детектором «Clarus 600» («Perkin-Elmer», США), колонку Rtx®-CLPesticides, DB-5, диаметром 0,25 мм и длиной 30 м. Газ-носитель — азот, скорость потока 2 мл/мин. Температура испарителя 280 °С; детектора — 300 °С. Температурный режим колонки: от 180 °С (в течение 1 мин) до 300 °С (в течение 3 мин), градиент температуры 8,5 °С/мин.

Получены хроматограммы рассматриваемых препаратов (рис. 1,2 — а, б), построены градуировочные графики в диапазоне 0,1—5 мг/л. Разработаны методики определения комбинированных пестицидов в овощах и фруктах с использованием пробоподготовки по методу QuEChERS в диапазоне 0,01—0,5 мг/кг.

В качестве примера приведены хроматограммы для определения препарата «Нурелл Д» в яблоках (рис. 1,2 — в, г).

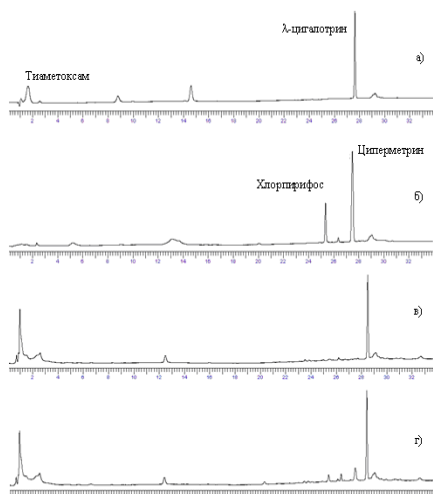


Рис.1. Хроматограммы, полученные методом ВЭЖХ:

- а) препарат «Эфория») препарат «Нурелл Д»;
 в) экстракт из яблок; г) экстракт из яблок
 с добавлением 1 мкг препарата «Нурелл Д»

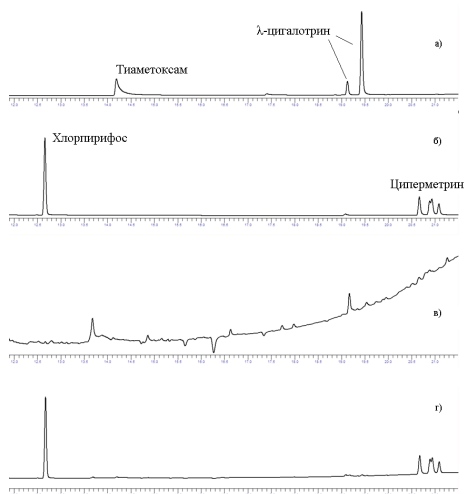


Рис.2. Хроматограммы, полученные методом ГХ:

- а) препарат «Эфория»; б) препарат «Нурелл Д»;
 в) экстракт из яблок; г) экстракт из яблок
 с добавлением 1 мкг препарата «Нурелл Д»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА ПОЛИКАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В РЕЖИМЕ СКОРОСТНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПОТОКА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Жданов А. А.

студент, 5 курс

Аналитическая лаборатория, Институт катализа
им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия.

Кафедра аналитической химии, Факультет
естественных наук НГУ, Новосибирск, Россия

Roamlight@inbox

к. х. н., Патрушев Ю. В.

С момента оформления хроматографии в полноценный аналитический метод существует проблема ускорения процесса хроматографического разделения.

Данная задача до сих пор остается актуальной, особенно в ряде специфических областей, таких, как экспресс-анализ в полевых условиях, анализ нестабильных соединений и материалов, кинетические исследования, а также анализ смесей малолетучих веществ [1].

Одним из путей решения проблемы, связанной с ускорением процесса хроматографического разделения, является использование поликапиллярных колонок (ПКК), представляющих собой пакет синхронно работающих капилляров малого диаметра. Данный подход позволяет проводить быстрые и сверхбыстрые разделения с сохранением относительно высокой грузочной ёмкости.

В работе исследованы возможности ускорения процесса разделения на ПКК с применением техники быстрого программирования скорости потока газа-носителя и температуры разделения. Показана возможность сокращения времени разделения на ПКК при помощи программирования скорости потока газа-носителя (ГН) с сохранением удовлетворительной степени разделения пиков с малыми коэффициентами емкости. Показана возможность значительного ускорения разделения при совместном использовании программирования температуры колонки и скорости потока ГН.

Так же проведена сравнительная оценка возможностей техники программирования скорости потока подвижной фазы и температуры разделения в режимах газожидкостной хроматографии (ГЖХ) (неподвижная жидкая фаза SE-30) и газоадсорбционной хроматографии (ГАХ) (колонок со слоем пористого полимера на основе дивинилбензола). В качестве газов носителей использовался азот, аргон и водород.

Было показано, что скорость разделения (теор. т./с) и формальная эффективность разделения зависят от скорости программирования потока ГН (рис. 1) и от скорости программирования температуры. При этом поведение газожидкостных и газоадсорбционных ПКК в режиме программирования потока ГН и температуры различно.

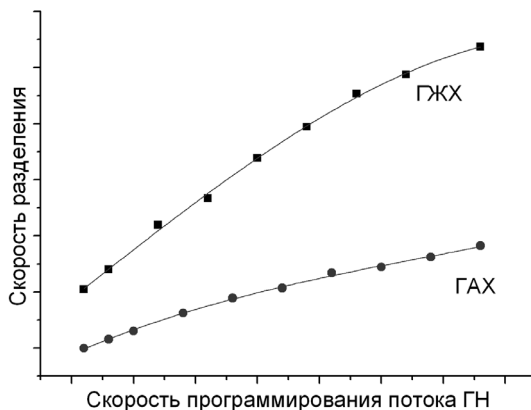


Рис. 1. Зависимость скорости разделения (ТТ/с) от скорости программирования потока газа-носителя

Литература:

- [1] Cramers C.A., Janssen H.G., van Deursen M.M., Leclercq P.A., J Chrom A., 856, 315—329 (1999).

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА УГОЛЬНО-ФТОРОПЛАСТОВЫХ СОРБЕНТАХ

Журавлёва Г. А.

магистрантка 2 курса,
кафедра аналитической химии, химический факультет СПбГУ
г. Санкт-Петербург, РФ
gzhur@yandex.ru
проф., д. х. н. Родинков О. В.

Газохроматографическое определение паров органических веществ в атмосферном воздухе на уровне ПДК, как правило, включает сорбционное концентрирование аналитов, которое совмещают со стадией пробоотбора. Недостатком традиционных объемно-пористых сорбентов является относительно низкая скорость массообмена, которая ограничивает максимально допустимую для количественного извлечения аналитов скорость пропускания анализируемого воздуха через сорбционную колонку.

Цель работы — повышение экспрессности сорбционного концентрирования при анализе воздуха. В угольно-фторопластовых сорбентах (УФС) мелкодисперсные (менее 40 мкм) частицы активного угля находятся в относительно крупнодисперсном (0,5—1,0 мм) фторопластовом носителе. УФС позволяют в 2—3 раза увеличить скорость сорбционного концентрирования по сравнению с углем БАУ того же гранулометрического состава.

Преимущество УФС особенно сильно проявляется при высоких расходах воздуха. В отличие от объемно-пористых на УФС объемы до проскока выделяемых компонентов слабо зависят от линейной скорости потока воздуха через сорбционную колонку. Это создает благоприятные предпосылки для экспрессного концентрирования.

Дополнительным преимуществом УФС является меньший объем газаносителя, необходимый для количественной термодесорбции (250 °С) сорбированных аналитов, за счет меньшего содержания угля. В таблице приведены характеристики методик газохроматографического определения паров органических веществ в воздухе с сорбционным концентрированием на разработанных сорбентах. Отбор проб осуществлялся с помощью электроасpirатора ОП — 221 ТЦ. Газохроматографический анализ проводился на хроматографе «Цвет — 500 М» с пламенно-ионизационным детектором на насадочной колонке 100 x 0,2 см с хромосорбом 101.

Таблица

Характеристики разработанных методик. V — объем отбираемой пробы; t — время сорбционного концентрирования; C_{\min} — нижняя граница диапазона определяемых концентраций; Δ — относительная погрешность

Аналит	V, дм ³	t, мин	ПДК в атмосферном воздухе, мкг/м ³	C_{\min}^2 , мкг/м ³	Δ , % (P = 0,95, n = 4)
Метанол	0,5	2	1000	10	12
Этанол	1,0	2	5000	5	11
Пропанол	2,0	4	300	2	15
Ацетон	2,0	4	350	2	11
Метилэтилкетон	2,0	4	100	3	12
Метилацетат	3,0	6	70	1	15
Этилацетат	3,0	6	100	2	15
Метилакрилат	3,0	6	10	1	20
Метилметакрилат	3,0	6	100	2	20

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку настоящей работы (грант 09-03-00124 а).

СРАВНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И РАЗЛИЧНЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Журавлёва К. А.

магистрантка 2 курса,
кафедра аналитической химии,
химический факультет СПбГУ
г. Санкт-Петербург, РФ
kzhur@yandex.ru
д. х. н. проф. Родинков О. В.

Определение летучих органических веществ в водных объектах окружающей среды на уровне ПДК, как правило, предусматривает концентрирование аналитов. При этом с точки зрения универсальности и достигаемых коэффициентов концентрирования наиболее эффективна динамическая сорбция. Однако, недостатком традиционных объемно-пористых сорбентов является относительно невысокая скорость массообмена, которая ограничивает максимально допустимую для количественного извлечения аналитов скорость пропускания анализируемой пробы через сорбционную колонку и тем самым является причиной высокой продолжительности стадии сорбционного концентрирования.

Цель работы — повышение экспрессности сорбционного концентрирования при анализе водных объектов окружающей среды. Указанная цель достигается за счет применения композиционных поверхностно-слоистых сорбентов, в которых мелкодисперсные (5—40 мкм) сорбционно-активные материалы нанесены на относительно крупнодисперсный (200—300 мкм) макропористый носитель из политетрафторэтилена (ПТФЭ) [1].

Выбор ПТФЭ в качестве носителя обусловлен подходящим размером макропор, его высокой гидрофобностью и адгезионной способностью, которая позволяет наносить на ПТФЭ практически любые гидрофобные материалы. В качестве сорбционно-активных материалов использовались различные марки активированных углей, прежде всего БАУ и СКТ, новые углеродные материалы, недавно синтезированные на химфаке СПбГУ, такие как мезопористый темплантный углерод [2] и микропористый наноглерод [3], традиционные алкилсиликагели и полимерные сорбенты на основе сополимеров стирола и сверхсшитого полистирола.

Установлено, что независимо от природы сорбционно-активного материала, объемы до проскока аналитов на поверхностно-слоистых сорбентах

в несколько раз больше, чем на объемно-пористых сорбентах того же гранулометрического состава. Особенно сильно преимущества поверхностно-слоистых сорбентов проявляются при высоких расходах водной пробы через сорбционную колонку, когда основной вклад в размывание зон выделяемых компонентов вносит замедленность внутридиффузионной массопередачи. Природа оптимального сорбционно-активного материала зависит от полярности выделяемых компонентов.

Литература:

- [1] Родинов О. В., Карпов Д. С., Москвин Л. Н. Ж. Анал. Хим., 62., № 12. 1238—1244 (2007).
- [2] Постнов В. Н., Крохина О. А., Новиков А. Г. и др. Вестн. СПбГУ, Вып. 4, 70—76 (2009).
- [3] Алесковский В. Б., Ключев С. Г., Мишарев А. Д. и др. Ж. Прикл. Хим., 76, № 6, 973—975 (2003).

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку настоящей работы (грант 09-03-00124 а).

ПРИМЕНЕНИЕ НАФИОНА В КАЧЕСТВЕ КАТИОНООБМЕННОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЕНСОРНЫХ МЕМБРАН

Задорожная О. А.

студент, 3 курс,

Кафедра радиохимии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Lesok91@mail.ru

к. х. н., Кирсанов Д. О.

Нафион — первый синтетический полимер, обладающий ионными свойствами — иономер.

Ионообменные свойства нафиона проявляются за счет присутствия сульфоновых кислотных групп в структуре политетрафторэтилена (тефлон). Эти свойства и химическая устойчивость делают нафион привлекательным соединением для использования в качестве катионообменной добавки для полимерных сенсорных мембран.

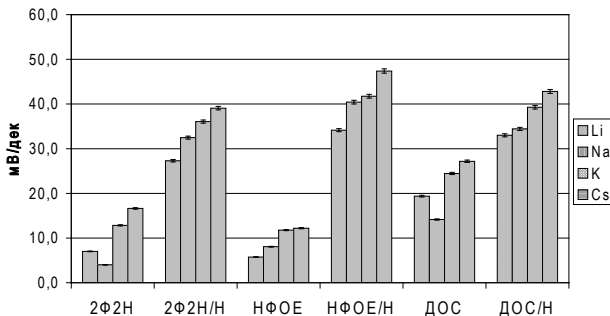
Целью данной работы являлось изучение электрохимических свойств мембран, содержащих нафион в качестве катионообменника.

Было изготовлено шесть различных типов сенсорных мембран с применением трех растворителей-пластификаторов: о-нитрофенилоктиловый эфир (НФОЭ), 2-фтор-2'-нитродифениловый эфир (2 Ф2 Н), бис (2-этилгексил)себацат (ДОС) содержащих и несодержащих нафион. Мембраны,

содержащие нафион, отмечены индексом «/Н».

Изучалась чувствительность изготовленных мембран к катионам различных металлов в диапазоне концентраций 10^{-7} – 10^{-2} моль/л. На рис. 1 продемонстрировано возрастание чувствительности мембран при введении нафиона.

Рис.1 Значения чувствительности к некоторым однозарядным катионам.



Было проведено сравнение сенсоров, содержащих нафион, и сенсоров с добавлением других катионообменников: (тетраakis (4-хлорфенил)борат калия (КТФБ, индексом «/К») и тетраakis [3,5-бис (трифторметил)фенил] борат калия (КФТФБ, индексом «/Ф»). Данные представлены на рис. 2.

Рис.2 Значения чувствительности к некоторым катионам для сенсоров с разными катионообменниками.



По сравнению с КТФБ и КФТФБ применение нафиона позволяет получать более высокие значения чувствительностей к ионам лития, натрия, кальция, меди и кадмия в случае мембран, пластифицированных НФОЭ. Эта тенденция сохраняется только для кадмия при переходе к мембранам, пла-

стифицированным ДОС, что связано, возможно, с полярностью пластификатора.

РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В БЕЗРЕАГЕНТНЫМ МЕТОДОМ ФИРОРДТА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ РАЗДЕЛЕНИЕМ ГИДРОФИЛЬНЫМИ СПИРТАМИ

Зыков А. В.

аспирант, 3 курс,

кафедра физической и аналитической химии,
факультет экологии и химической технологии,

ВГТА, Воронеж, Россия

korenman@vgta.vrn.ru

д. х. н. Коренман Я. И.

Создание новых поливитаминных комплексов, лекарственных препаратов и пищевых добавок, содержащих различные витамины, связано с контролем их качества и подлинности. К приоритетным аналитическим задачам относится создание новых способов разделения биологически активных веществ и их селективного определения. Цель исследования состоит в разработке способа экстракционного разделения бинарных и тройных смесей витаминов группы В и их последующего селективного спектрофотометрического определения. Объекты исследования — витамины V_1 (тиамин гидрохлорид), V_2 (рибофлавин) и V_2^* (рибофлавин-монопнуклеотид), V_6 (пиридоксин гидрохлорид), V_{12} (цианокобаламин).

Для экстракции биологически активных веществ из водных сред с успехом применяются гидрофильные растворители, в частности, алифатические спирты, сложные эфиры, кетоны. Вследствие частичной или полной растворимости таких экстрагентов в воде обязательным условием экстракции является насыщение водного раствора электролитом (высаливатель), понижающим растворимость распределяемых веществ в воде и обеспечивающих расслаивание системы.

К наиболее эффективным системам для разделения изученных витаминов относятся изопропиловый спирт — сульфат аммония и этиловый спирт — карбонат калия. Установлено, что практически полностью изопропиловым спиртом разделяются витамины V_{12} и V_1 , фактор разделения $\beta \approx 2050$. При этом степень извлечения витамина V_{12} достигает 95,4%; витамин V_1 в тех же условиях извлекается не более, чем на 1%. Высокие факторы разделения получены и для других бинарных систем, содержащих витамин

V_{12} , например 430 и 320 для смесей с витаминами V_2^* и V_6 соответственно. Тройные смеси V_1 , V_6 и V_{12} ; V_1 , V_2^* и V_{12} ; V_2^* , V_6 , и V_{12} также характеризуются практически полным извлечением витамина V_{12} , другие компоненты смеси при этом извлекаются менее, чем на 20%. В смеси V_1 , V_2 и V_6 рибофлавин извлекается до 60%, витамины V_1 и V_2 — менее, чем на 25%.

Для установления подлинности и количественного определения витаминов группы В применяли спектрофотометрию в видимой и УФ областях спектра. Установленные характеристические длины волн (нм) и молярные коэффициенты светопоглощения ($E \cdot 10^4$) в водно-солевых растворах сульфата аммония (1) и карбоната калия (2) приведены в таблице:

витамин	1	2
V_1	246; 1,62	230; 1,77
V_2	445; 1,10	445; 1,10
V_2^*	445; 1,50	445; 1,50
V_6	290; 0,93	311; 0,88
V_{12}	360; 2,97	360; 2,97

Вследствие батохромных сдвигов характеристические длины волн для витаминов V_1 и V_6 изменяются в зависимости от свойств применяемого высаливателя. Остальные изученные витамины не изменяют λ_{\max} .

Для определения витаминов группы В после экстракции в водных растворах при концентрациях 0,01—0,03 мг/см³ применяли безреагентный метод Фирордта. При различиях в максимумах светопоглощения витаминов более 5 нм и соблюдении принципа аддитивности оптических плотностей погрешность определения витаминов в двойных смесях не превышает 5%, в тройных — не более 10%.

С применением расчетных уравнений Фирордта вычислены концентрации витаминов группы В в водной фазе после разделения. Этот метод позволяет определять содержание отдельных витаминов в равновесной водной фазе с хорошими метрологическими показателями.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Коренману Я. И. и научному консультанту д.х.н., доценту Мокшиной Н. Я. (Военный авиационный инженерный университет, Воронеж).

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 гг (г/к № П2264 от 13.11.2009).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ БИОГЕННЫХ АМИНОВ В ПРОТОЧНЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Казакова Е. В.

студент, 5 курс

кафедра аналитической химии,

Химический институт им. А. М. Бутлерова

КФУ, г. Казань, Россия

lenkazakova@mail.ru

к. х. н. Челнокова И. А., асп. Романова Е. И.

В клинической диагностике важной задачей является определение нейромедиаторов, таких как **1-дофа**, **дофамин (ДА)**, **адреналин (АД)**, **серотонин (5-ГТ)**. Наиболее распространенными методами анализа биологических жидкостей на содержание биогенных аминов являются проточные методы анализа с электрохимическим детектированием.

В настоящей работе изучена возможность определения рассматриваемых биогенных аминов на электродах из стеклоглассера (СУ), модифицированных благородными металлами (Au, Pd, Pt, Ru, Os) и бинарными системами на их основе (Au-Ru, Au-Os и Au-Pd) в проточных методах анализа.

Установлена каталитическая активность благородных металлов и их бинарных систем по отношению к рассматриваемым биогенным аминам. Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления медиатора и уменьшении потенциала окисления аналита по сравнению с немодифицированным электродом. На величину каталитического эффекта влияет природа и размер частиц металла, pH среды. При окислении биогенных аминов в кислой среде электрокаталитическую активность проявляют осадки платины, палладия и золота, а в нейтральной среде — осадки платины, рутения, осмия и золота. С уменьшением размера частиц палладия, осажденных на поверхности графитового электрода, каталитическая активность металла по отношению к биогенным аминам увеличивается. При переходе от осадков металлов к бинарным системам каталитический эффект растет.

Предложены способы вольтамперометрического определения 1-дофы, ДА, АД и 5-ГТ на электродах, модифицированных микро- или наночастицами благородных металлов или бинарными системами на их основе. Показано, что использование предложенных ХМЭ с каталитическим откликом в качестве электрохимического детектора позволяет проводить высокочувствительное определение биогенных аминов в условиях проточной инъекционной анализа (ПИА) и жидкостной хроматографии (ЖХ). Замена СУ на ХМЭ способствует росту величины аналитического сигнала и умень-

шению накладываемого потенциала, что ведет к уменьшению уровня химических шумов и соответственно понижению предела обнаружения биогенных аминов.

Рассмотрена возможность использования ХМЭ для селективного амперометрического детектирования биогенных аминов в условиях потока. Для каждого соединения определены электрохимические и гидродинамические условия регистрации ПИА-сигнала. Для селективного определения всех биогенных аминов использовали предварительное разделение в условиях ЖХ.

Разработанная методика использована для детектирования I-дофы, ДА, АД и 5-ГТ в плазме крови. В качестве детектора использовали СУ, модифицированный пленкой из нафтона (НФ) с электроосажденными частицами палладия или золота. Использование кумулятивных свойств НФ позволяет проводить концентрирование биогенных аминов на поверхности ХМЭ. В результате сочетания приемов концентрирования и принципов электрокатализа на ХМЭ снижается предел обнаружения биогенных аминов еще на два порядка (до 1×10^{-9} М). Установлено, что присутствие аскорбиновой и мочевой кислот (в 1000-кратном избытке), I-арганина, I-аспарагиновой кислоты, I-лейцина, I-изолейцина, I-лицина, I-серина (в 500-кратном избытке) не мешают определению биогенных аминов. Не мешают также определению ионы, такие как: K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} .

Разработанные способы могут быть использованы для определения биогенных аминов в биологических жидкостях для клинической диагностики различных заболеваний.

СОРБЦИЯ ИОНОВ Cu (II) ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫМ ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ

Каунова К. Ю.

аспирант, 2 курс

Кафедра химии, факультет естественных наук,

ГОУ ВПО ОГУ, Орел, Россия

kaunovak@rambler.ru

д. т.н., профессор Куценко С. А.

Улучшение экологической обстановки в целом является весьма важной проблемой в наше время. Для эффективной очистки сточных вод всё больший интерес приобретают природные сорбенты, обладающие рядом уникальных и специфических свойств. По своей эффективности и распростра-

нённости в природе цеолиты нисколько не уступают по своим характеристикам другим природным сорбентам.

Перспективным является использование природного цеолита Хотынецкого месторождения. В состав данного цеолита входит до 40% клиноптилолита. Клиноптилолит отличается высокой избирательностью в отношении ряда катионов тяжёлых металлов [1]. Посредством ионного обмена он способен эффективно извлекать из сточных вод катионы меди, свинца, цинка.

Особенность кристаллической решётки, достаточно высокая ионообменная ёмкость (до 200 мг-экв/100 гр.), химический состав, молекулярно-ситовые и каталитические способности, низкая себестоимость выводят их на первый план в решении большого количества производственных и хозяйственных задач [2].

Целью исследования было выявить влияние термической обработки природного цеолита на сорбционные характеристики. В данной работе в качестве сорбента был выбран природный цеолит Хотынецкого месторождения в чистом виде и обработан термически при температуре 200 °С в течение 6 часов.

Медь и другие тяжелые металлы признаны во всем мире приоритетными элементами-токсикантами, доминирующими в списке канцерогенных и вредных веществ кумулятивного характера [3]. Поэтому для опытов были использованы две серии модельных растворов, содержащие различные концентрации ионов Cu (II). Сорбцию проводили, устанавливая оптимальные значение pH среды, времени, температуры, СЕС по иону Cu (II). Анализ полученных образцов вели спектрофотометрическим методом с использованием органического реагента — диэтилдитиокарбамата натрия.

В ходе проведенных исследований выявлено, что степень извлечения ионов Cu (II) **зависит от времени контакта сорбента с раствором, концентрации ионов в растворе, pH среды.** Количественная сорбция ионов Cu (II), необработанным цеолитом, наблюдается при значении pH среды 5,80—6,01; оптимальная продолжительность сорбции составляет 25—30 минут при температуре 20±2 °С; **СЕС по иону Cu (II) 16—18 мг/г; максимальная степень извлечения (R) равна 35—42%.** В интервале оптимальных значений сорбции при использовании термически обработанного цеолита значения степени извлечения повышаются на 8—10%.

Литература:

- [1] Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. К.: Наук. думка, 208 с, 1981.
- [2] Шадерман Ф. И. Природные цеолиты в технологиях водоподготовки и очистки

сточных вод/Лаб. и технолог. исслед. минер. сырья. М., 18 с., 1998.

- [3] Л. А. Аликбаева, А. П. Ермолаева-Маковская и др. Вредные вещества в окружающей среде. Элементы I — IV групп периодической системы и их неорганические соединения. НПО «Профессионал», 462 с., 2005.

МЕТОД НЕЗАВИСИМЫХ КОМПОНЕНТ В АНАЛИЗЕ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ

Колесникова С. С.*, Монахова Ю. Б.**

*аспирант, 2 курс, **аспирант, 3 курс

кафедра общей и неорганической химии Института химии СГУ,

г. Саратов, Россия

KolesnikovaSS@yandex.ru

д. х. н., проф. Муштакова С. П.

Существует огромное число методов анализа различных продуктов. К сожалению, большинство из них характеризуется трудоемкостью, дороговизной и использованием токсичных реагентов. Очевидно, что задача количественного и качественного анализа смеси, особенно если ее качественный и количественный состав неизвестны, по-прежнему актуальна.

В последнее время внимание исследователей привлекают методы спектрального анализа в сочетании с алгоритмами хемометрики, которые могут быть использованы для определения количества компонентов смеси и их относительного содержания.

Среди важнейших классов элементов необходимо выделить металлы как наиболее широко используемые в различных областях промышленности. Для спектроскопического анализа систем цветных и черных металлов (УФ- и видимая область спектра) был выбран универсальный алгоритм MILCA (Mutual Information based Least dependent Component Analysis) [1,2]. В ходе выполнения данного алгоритма осуществляется поиск наименее зависимых компонентов на основе минимизации численных значений взаимной информации как меры зависимости сигналов.

Молярные коэффициенты поглощения растворов солей металлов невелики, поэтому были использованы их комплексы с 4- (2-пиридилазо)-резорцинолом. Возможность применения данного алгоритма была проверена на примере модельных смесей солей металлов Fe (III), Co (II), Cu (II), Zn (II), Ni (II). Другими изученными системами явились комплексы ЭДТА-цветной металл (Ca (II), Mg (II), Mn (II), Co (II), Cu (II), Zn (II)) при $pH=10$. Идентификацию выделенных спектров проводили сравнением выделенных и экспериментальных спектров комплексов (коэффициент

корреляции составил более 0.95, т. е. идентификация проведена с 99%й вероятностью). Результаты количественного анализа были проверены с использованием индекса Amari [3], не превысившего во всех случаях 0.10, что свидетельствует об удовлетворительном разделении смеси на составляющие.

Алгоритм также был применен для анализа реальных объектов на примере латуни ЛАН 59-3-2, ЛС 74-3, Л 96 (1), Л 96 (2) и мультивитаминных препаратов. Однако в двух образцах латуни содержание главных компонентов отличалось более чем в 20 раз, поэтому была использована дифференциальная спектрофотометрия. Коэффициент корреляции во всех случаях составил более 0.95. Индекс Amari при анализе сплавов случае составил 0.06, а для поливитаминных препаратов — 0.04, что свидетельствует об успешном разделении.

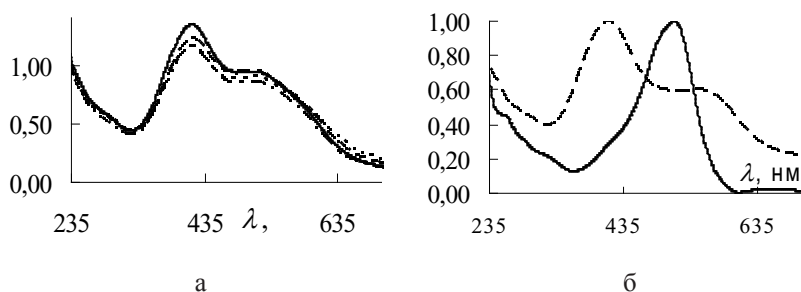


Рис. 1 Экспериментальные (а) спектры растворов латуней (1-ЛАН 59-3-2, 2-ЛС 74-3, 3-Л 96 (1) и 4-Л 96 (2)) с 4-(2-пиридилазо)резорцинолом
б — выделенные спектры комплексов Zn (II) и Cu (II).

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют заключить, что методы хемометрики могут быть успешно применены для анализа различных объектов, содержащих цветные металлы (в металлургии, фармацевтической промышленности).

Литература:

- [1] Stögbauer H., Kraskov A., Astakhov S.A., Grassberger P.//Phys. Rev.E. 2004. Vol.70. P.066123 [17 p.].
- [2] <http://www.klab.caltech.edu/~kraskov/MILCA/>
- [3] Cichocki A., Amari S. Adaptive Blind Signal and Image Processing. Learning Algorithms and Applications, Wiley, New York, 2002.

БИОСЕНСОРНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАГАЗЫ В КОРОВЬЕМ МОЛОКЕ ДЛЯ РАННЕЙ ДИАГНОСТИКИ МАСТИТА КОРОВ

Кондрашина А.В.

студент, 5 курс

Кафедра химической энзимологии, химический факультет,

МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

alina.v.kondrashina@gmail.com

к. х. н. Сиголаева Л. В.

Фенольные биосенсоры на основе тирозиназы благодаря высокой чувствительности, которая достигается при анализе фенола, могут применяться для определения активности ферментов, использующих производные фенола в качестве субстратов, в том числе в сильно разбавленных образцах биологических жидкостей и тканей при минимальной интерференции.

Анализ активности нагазы в коровьем молоке позволяет выявлять заболевание маститом у коров на ранних стадиях. При этом заболевании концентрация нагазы в молоке значительно повышается вследствие попадания фермента из крови в молоко через пораженные капилляры. Определение низких концентраций нагазы позволит диагностировать мастит на ранней стадии, что является залогом его успешного лечения.

Цель данной работы заключается в разработке биосенсорного метода анализа активности нагазы в коровьем молоке по субстрату фенол-N-ацетил- β -D- глюкозаминиду (PNAG) и детекции выделяющегося фенола тирозиназным биосенсором.

Тирозиназный биосенсор создавали путем последовательной адсорбции (метод слой-за-слоем) поли (диметилдиаллиламмоний хлорида) и тирозиназы на поверхность планарного графитового электрода, формируемого методом трафаретной печати. Тирозиназный биосенсор имел следующие аналитические характеристики: чувствительность: $0,9 \text{ А}/(\text{М}\cdot\text{см}^2)$; линейный диапазон: $6\cdot 10^{-9} \text{ М} — 1\cdot 10^{-5} \text{ М}$; операционная стабильность: 0,6% снижения отклика за одно измерение; предел детекции по фенолу 6 нМ.

Проведена адаптация рассматриваемой биоаналитической системы для детекции фенола в молоке (выбор рабочего потенциала, pH измерения, пробоподготовка, степень разбавления пробы, эффекты матрицы и проч.). В выбранных условиях получена калибровочная зависимость по коммерческому препарату нагазы, оценена чувствительность определения нагазы в чистых средах и в присутствии молока. А также проведена верификация анализа спектрофотометрическим методом.

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЕ L-ЛАКТАТА В СРЕДЕ ДЕЙСТВИЯ ГЕТЕРОТРОФНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ С ПОМОЩЬЮ БИОСЕНСОРА НА ОСНОВЕ ЛАКТАТОКСИДАЗЫ

Конищева Е. В.

студент, 4 курс

Кафедра химической энзимологии, химический факультет

МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

ev.konishcheva@gmail.com

к. х. н., н. с. Воронин О. Г.

L-лактат является одним из продуктов анаэробного метаболизма глюкозы. В метаболизме бактерий лактат наряду с другими соединениями является одним из ключевых метаболитов, накопление или расходование которого служит индикатором активности роста и развития культур, а также может быть использовано для определения видовой принадлежности микроорганизмов.

На сегодняшний день существует два основных метода определения лактата: фотометрический [1] и хроматографический [2]. Последний редко применяется в микробиологии из-за зависимости сигнала от светопрозрачности раствора. Хроматографический метод требует сложного дорогостоящего оборудования и занимает длительное время. В качестве альтернативы нами предложено использовать электрохимический метод на основе биосенсора, содержащего лактатоксидазу. Этот фермент в природе стереоспецифично катализирует реакцию окисления L-лактата до пирувата.

Биосенсор представляет собой планарный электрод, изготовленный методом трафаретной печати. На поверхность рабочего электрода, модифицированного Берлинской лазурью [3], иммобилизуют фермент лактатоксидазу в силиконовой мембране. Бесспорными преимуществами таких сенсоров являются отсутствие необходимости пробоподготовки образцов для определения в них лактата, компактность, высокая селективность, чувствительность, а также экспрессность анализа.



Рис. 1. Схема планарного электрода.

Исследование возможности определения лактата проводили на примере культуральных жидкостей бифидобактерий, бактерий одного вида, выращенных на различных субстратах — глюкозе, сахарозе, целлобиозе, и бактериального консорциума (субстраты — глюкоза, целлобиоза, целлюлоза). Тип субстрата оказывает решающее влияние на скорость развития культур и динамику накопления метаболитов. В качестве независимого метода оценки активности культур использовали накопление ацетата, являющегося конечным звеном возможных метаболических цепей. Для определения ацетата использовали метод газожидкостной хроматографии. Для исследования эффекта матрицы был использован метод введено-найдено. Было установлено наличие отклика биосенсора на ацетат. Показано, что сигнал вызван реакцией ацетата с ферментом, а не с берлинской лазурью или другими компонентами датчика. Установлено отсутствие отклика биосенсора на D-лактат. Изучена кросс-селективность биосенсора. Показано, что чувствительность на лактат и ацетат отличаются на 3 порядка для модельных растворов — чувствительность датчика на лактат составляет $0,1010 \text{ A}/(\text{M}\cdot\text{cm}^2)$, на ацетат — $0,0003 \text{ A}/(\text{M}\cdot\text{cm}^2)$. Минимальный предел обнаружения лактата составляет 10^{-6} M , линейный диапазон биосенсора — 10^{-6} — 10^{-3} M .

Таким образом, в результате работы показано, что биосенсоры на основе лактатоксидазы могут быть использованы для определения лактата в среде действия гетеротрофных микроорганизмов с обязательным учетом влияния примеси ацетата.

Литература:

- [1] Timofeyev M. A., Kirichenko K. A., Rokhin A. V., Bedulina D. S. *Journal of Stress Physiology & Biochemistry*. 2, 56—61 (2006).
- [2] Yang L., Overdorf G., Kissinger P. *Current Separations*. 16, 15—18 (1997).
- [3] A. A. Karyakin, E. E. Karyakina. *Proceedings of Russian Acad. Sci.* 1728—1734 (2001).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ТЕСТ-МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Т-2 И НТ-2 ТОКСИНОВ

Коптель А. В.

аспирант, 1 курс

Кафедра общей и неорганической химии
Институт химии, СГУ им. Н. Г. Чернышевского
Саратов, Россия
koptelav@mail.ru

профессор, д. х. н. Горячева И. Ю.

Проблема безопасности продуктов питания всегда была одной из важных проблем, стоящих перед человеческим обществом. Одними из загрязнителей продуктов питания являются микотоксины.

Микотоксины — это высокотоксичные соединения, вырабатываемые грибковыми организмами (плесенью). Т-2 и НТ-2 токсины принадлежат к токсичным микотоксинам трихотеценовой группы, образующимся в результате жизнедеятельности плесневых грибов рода *Fusarium*. Т-2 и НТ-2 токсины обладают цитотоксичными и иммунодепрессивными свойствами и является серьезным фактором риска для здоровья сельскохозяйственных животных и человека.

Для контроля этих токсинов применялись преимущественно хроматографические методы, причем с масс-спектроскопическим детектированием, так как Т-2 и НТ-2 токсины не поглощают и не флуоресцируют в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

В целях скрининга и для внелабораторного анализа широко применяются более удобные иммунохимические методы (иммунофилтрационный тест-метод и иммунохроматографический тест-метод), не требующие трудоёмкой и долгой процедуры пробоподготовки и применимые для быстрого анализа большого количества образцов.

Однако общим недостатком этих методов является не всегда достаточная чувствительность из-за малого объема используемой пробы. Поэтому целью данной работы явилась разработка тест-метода для нахождения Т-2 и НТ-2 токсинов в образцах пшеницы.

Для получения количественных результатов и устранения субъективности визуального детектирования нами использовался ридер. В качестве носителя для антител использовали полиэтиленовую подложку. Для этой подложки мы оптимизировали концентрацию антител таким образом, чтобы была максимальная разность в оптической плотности между колонкой через которую пропускали раствор с токсином и без токсина.

Иммунохимические методы исследования основаны на специфическом связывании определяемого соединения с соответствующими антителами.

Через твердый сорбент с привитыми антителами пропускали экстракт пшеницы, если токсины в пробе есть, они связываются с первичными антителами. Далее в колонку добавляли конъюгат аналита с пероксидазой хрена, который связывался со свободными антителами. Завершающим этапом было добавление субстрата, окраска которого изменялась в присутствии конъюгата.

Фотометрически определяли оптическую плотность с помощью ридера Senova: чистая колонка использовалась в качестве калибровочной, а затем измеряли оптическую плотность всех колонок.

На основе полученных данных строились градуировочные зависимости интенсивности окраски от различных концентраций токсина (рис. 1.), которые имеют S-образные вид характерный для всех конкурентных методов.

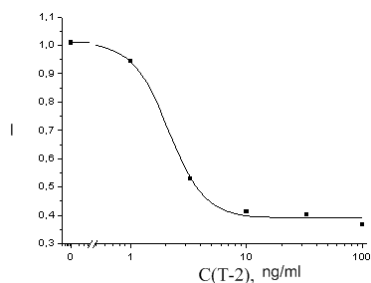


Рис. 1. Градуировочная зависимость ($n=3$) $R^2 = 0.998$; $PrO = 1,1$ нг/мл.

Иммунохимический тест–метод позволяет анализировать большое количество образцов в короткое время (время анализа 6-ти образцов — 30 мин) с целью подтверждения наличия или отсутствия Т-2 и НТ-2 токсинов в объекте по определенному концентрационному уровню. Экспрессность выполнения, высокая специфичность антител к связыванию, точность, возможность проведения эксперимента вне лабораторных условиях — все эти критерии могут способствовать внедрению иммунохимического тест- метода определения Т-2 и НТ-2 токсинов в образцах пшеницы в практику.

Автор выражает благодарность профессору, д. х. н. Горячевой И. Ю. за помощь в подготовке тезисов.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА В ВОДНЫХ СРЕДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ СМЕСЕЙ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Кривошеева О. А.

аспирант, 1 курс,
кафедра физической и аналитической химии,
факультет экологии и химической технологии,
Самойлов А. А., студент 2 курса,
факультет экологии и химической технологии
ВГТА, Воронеж, Россия
olesyagrivosheeva@yandex.ru
д. х. н. Коренман Я. И.

Цель исследования состоит в разработке эффективных экстракционных систем на основе гидрофильных растворителей для извлечения пуринового алкалоида кофеина (1,3,7 — триметилксантина) из водных сред.

Известные коэффициенты распределения кофеина в системах с некоторыми алифатическими спиртами не превышают 1,0—1,2 и не позволяют сколько-нибудь успешно решать задачи по извлечению кофеина.

Задача решается путем экстракции кофеина бинарными смесями растворителей. Синергетический эффект приводит к значительному возрастанию коэффициентов распределения по сравнению с аддитивными величинами. С целью повышения коэффициентов D кофеина нами применены смеси спиртов C_3 — C_4 с этилацетатом.

Оптимальные параметры экстракции достигаются в системах с сульфатом аммония. Эта соль оказывает наибольшее высаливающее действие на экстракцию кофеина вследствие более высокой растворимости в воде по сравнению с другими изученными нами солями (хлорид натрия, сульфат лития), и обеспечивает расслаивание системы.

Предварительно установлены коэффициенты распределения кофеина в системах с индивидуальными растворителями. Максимальные коэффициенты D достигаются при экстракции этилацетатом (89,9) и *n*.пропиловым спиртом (37,9). Спирты, в отличие от алкилацетатов, относятся к самоассоциирующимся растворителям. Известно, что процесс самоассоциации снижает вероятность образования водородных связей распределяемого вещества с экстрагентом. Спирты по сравнению с алкилацетатами характеризуются меньшей способностью к образованию гидрато-сольватных комплексов с кофеином, поэтому эфиры отличаются большей экстрагирующей

способностью по отношению к кофеину, чем спирты.

Изучено распределение кофеина в системе спирт — этилацетат — сульфат аммония — вода. Водные концентраты анализировали методом УФ — спектрофотометрии (спектрофотометр SHIMADZU UV MINI-1240, кварцевая кювета, $l = 1$ см, $\lambda = 272$ нм). Для количественной оценки синергизма рассчитывали коэффициенты синергетности K_c :

$$K_c = \lg (D_{см} / D_{алд}),$$

где $D_{см}$ и $D_{алд}$ — коэффициент распределения кофеина в системе бинарная смесь экстрагентов — сульфат аммония — вода и аддитивное значение коэффициента распределения.

Коэффициент $D_{алд}$ вычисляли по уравнению:

$$D_{алд} = D_1 n_1 + D_2 (1 - n_1),$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты распределения кофеина в системах с индивидуальными экстрагентами; n_1 — мольная доля одного из компонентов смеси растворителей.

Установлено, что наибольшее значение коэффициента K_c достигается при экстракции кофеина смесью этилацетат — н.пропиловый спирт (0,6: 0,4). С увеличением длины углеводородного радикала в молекулах растворителей-гомологов их экстрагирующая способность систематически снижается, что приводит к ослаблению синергетического эффекта.

Авторы выражают благодарность д. х. н. Мокшиной Н. Я. за консультацию.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Кузнецова И. С.

студентка, 5 курс

Кафедра физической и аналитической химии,
факультет экологии и химической технологии

ГОУ ВПО ВГТА, Воронеж, Россия

ximfak@vgta.vrn.ru

д. х. н., проф. Суханов П. Т., к. х. н., доц. Чурилина Е. В.

д. х. н., проф. Коренман Я. И.

Определение микроколичеств фенола в водах и почвах относится к важной аналитической задаче. Концентрирование — обязательная стадия при

разработке методик выполнения измерений, так как большинство современных инструментальных методов не обеспечивают определение фенола на уровне ПДК. Для извлечения и концентрирования фенольных соединений применяют экстракцию (жидкостно-жидкостную, твердофазную и их сочетание, мицеллярную, газовую), сорбцию, вымораживание. При разработке способов концентрирования перспективным направлением является применение нетоксичных полимеров, исключающих присутствие вредных действующих органических растворителей.

Способность к комплексообразованию N-винилпирролидона с фенолами, обусловленная образованием межмолекулярных водородных связей, предполагает синтез на их основе новых сетчатых полимеров, в том числе реализацию методологии нековалентного импринтинга.

Методом радикальной сополимеризации синтезированы новые сетчатые сополимеры на основе N-винилпирролидона (функциональный мономер, ФМ) и этиленгликольдиметакрилата (сшивающий агент, СА). Синтез проводили в абсолютизированном метаноле в течение 16 ч (70 °С) в присутствии инициатора (динитрил азо-бисизомаляной кислота). Полученный полимер несколько раз промывали растворителем, сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50—55 °С. После сушки полимер измельчали, отделяли фракцию с размером частиц 0,25 мм. В аппарате Сокслета из сорбента экстрагировали оставшиеся мономеры. После экстракции полимер извлекали и 2 ч сушили в вакууме при 55 °С.

Изучены сорбционные свойства полимеров по отношению к фенолу. Сорбцию проводили в статических условиях. В термостатируемый сосуд для экстракции помещали по $(0,050 \pm 0,001)$ г полимера и добавляли 10 мл анализируемого раствора. Сосуды встряхивали до установления сорбционного равновесия, сорбент отделяли от раствора центрифугированием. Равновесные концентрации фенола определяли спектрофотметрически. Эффективность сорбции оценивали по степени извлечения (R, %) и коэффициентам распределения (D, см²/г):

$$R = (c_0 - c) 100/c_0;$$
$$D = R \cdot V / (100 - R) \cdot m,$$

где c_0 и c — концентрации фенола в исходном растворе до и после сорбции соответственно; V — объем анализируемого раствора, см³; m — масса сорбента, г.

Изучено влияние соотношения ФМ и СА в предполимеризационной смеси на эффективность извлечения фенола. Соотношение ФМ: СА = 1:30 обеспечивает достижение максимальных сорбционных характеристик. Этот сорбент применяли для последующих исследований.

Эффективность сорбции фенолов, которые относятся к слабым кислотам, существенно зависит от pH водного раствора. Характер зависимости $R = f(\text{pH})$ подтверждает, что фенол преимущественно сорбируется в молекулярной форме, которая в отличие от ионизированной формы лучше связывается полимером. Максимальная степень извлечения достигается при $\text{pH} \leq 3$. Аналогичные результаты получены при экстракции фенола водными растворами поли-N-винилпирролидона.

Для построения изотерм сорбции (при 20 °С) готовили серии растворов с концентрацией 10^{-5} — 10^{-3} моль/л, добавляли раствор HCl до pH 2—3 и навеску полимера. Через 60 мин (предварительно установлено время достижения сорбционного равновесия) устанавливали равновесную концентрацию фенола в водном растворе, рассчитывали количество сорбата в фазе полимера. В изученном интервале концентраций фенола изотермы сорбции описываются линейным уравнением.

Изучена сорбция фенола из водных растворов хлоридов и сульфатов натрия, калия и аммония с концентрациями 0,2—2 моль/л. Увеличение концентрации соли в водном растворе приводит к повышению коэффициентов распределения фенола (экстракционная сорбция).

Для десорбции фенола применяли водные растворы аммиака, гидроксида натрия, подщелоченные растворы этилового и изопропилового спиртов, ацетонитрил, водные растворы анионных ПАВ. Наибольшие значения степени извлечения из фазы сорбента достигаются в присутствии ацетонитрила.

На основании выполненных исследований разработана методика двухстадийного концентрирования фенола из разбавленных водных растворов.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ СО СТРЕПТОМИЦИНОМ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Кулакова Ю. С.

студентка, 3 курс

кафедра неорганической и аналитической химии

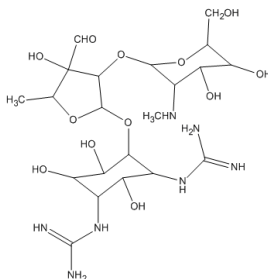
ТвГУ, Тверь, Россия

black_widow.20@mail.ru

к. х. н., Лапшин С. В.

Постоянно возрастающее число применяемых в медицине антибиотиков делает актуальным изучение их взаимодействия с катионами металлов, прежде всего, присутствующих в биологических системах.

Одними из наиболее применяемых антибиотиков являются аминогликозиды и в частности стрептомицин.



В данной работе методом **pH-метрического титрования** было проведено исследование комплексообразование ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} со стрептомицином на фоне нитрата калия 0.1 М при температуре 25.0° С. Для выполнения работы использовали сульфат стрептомицина (порошок для инъекций). Титрование проводили раствором NaOH точной концентрации.

Математическая обработка pH-метрических данных была проведена с использованием специализированной программы расчета химических равновесий New DALSFEK (КСМ Soft, 2000 г.). Критерием правильности выбранной модели служило схождение экспериментальной кривой титрования с кривой, полученной программой в ходе расчета. Рассчитанные десятичные константы устойчивости для каждого комплексообразователя приведены в таблице.

Так же в данной работе для изучения комплексообразования ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) со стрептомицином были определены спектрофотометрические характеристики в видимой части света. Определено, что стрептомицин — лиганд сильного поля, оптимальным соотношением Me: L является 1:2, найдены коэффициенты молярного поглощения комплексов.

Для подтверждения структуры комплексных соединений были сняты ИК-спектры, определены атомы лиганда принимающие участие в связи с комплексообразователем.

Методом термического анализа было определено содержание кристаллизованной воды в каждом образце комплекса.

	MeL	MeL ₂	MeOHL	Me(OH) ₂ L
Cu^{2+}	8.45±0.10	12.33±0.02	15.41±0.05	21.7±0.10
Zn^{2+}	5.08±0.02	—	16.4±0.30	—
Cd^{2+}	7.43±0.04	—	16.43±0.04	—
Ni^{2+}	8.32±0.10	11.96±0.05	13.88±0.03	18.23±0.10
Co^{2+}	7.15±0.02	10.39±0.02	13.17±0.07	17.43±0.04
Mn^{2+}	6.88±0.02	—	12.83±0.02	16.90±0.02

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫХ ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Мартыч Ю.

Магистрант, 1 курс
Кафедра аналитической химии,
химический факультет, СПбГУ,
г. Петергоф, Россия
kartsova@gmail.com
д. х. н., проф. Карцова А. А.

Новые дендритные материалы — сверхразветвлённые водорастворимые полимеры на основе полиэтиленimina, функционализированные мальтозой (PEI—MAL), обладают устойчивой мицеллоподобной структурой, что делает возможным применение их в качестве модификаторов подвижной и неподвижной фаз в высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ.) при разделении аналитов гидрофобной и гидрофильной природы.

На модельных системах водо- (B_1 , B_2 , B_6 , B_{12} , аскорбиновой кислоты) и жирорастворимых витаминов (А, Е, D, К) проведена серия экспериментов с использованием сверхразветвлённых полимеров, различающихся массой ядра и степенью функционализации мальтозой, в качестве компонентов подвижных и стационарных хроматографических фаз. Получены сравнительные оценочные характеристики (пределы обнаружения, эффективность, селективность разделения) и при использовании других модификаторов. Установлено, что импрегнирование поверхности ТСХ-пластин различными модификаторами (PEI—MAL, β -циклодекстрин, анионными ДДСН и катионными ЦТАБ детергентами,) приводит к значительному изменению факторов удерживания аналитов по сравнению с немодифицированным силикагелем, изменением селективности разделения, а в случае дендритных полимеров — росту эффективности.

Изучено влияние рН элюента, концентрации модификатора, степени функционализации дендритных полимеров мальтозой на процессы комплексообразования с определяемыми аналитами.

Работа выполнялась на аппаратуре для ТСХ с видеоденситометрическим детектированием (254 нм, 356 нм) (ООО «ИМИД», г. Краснодар).

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕФУРОКСИМА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Михайлова М. С.

студентка, 5 курс

Каф. аналитической химии и хим. экологии, Институт химии

СГУ им. Чернышевского, Саратов, Россия

mashuta_89.89@mail.ru

д. х. н., проф. Кулапина Е. Г.

Для определения β -лактамных антибиотиков предпочтительным является использование спектроскопических способов, основанных на использовании определенных свойств антибиотиков: собственное поглощение, цветные реакции, появление или исчезновение характерных полос в УФ, видимой или ИК-областях спектра под воздействием различных реагентов. Известны спектрофотометрические методы определения цефалоспоринов, в основном, в лекарственных средах.

В настоящей работе предложен спектроскопический метод определения цефуросима в жидкости ротовой полости (ЖРП). Для спектров поглощения цефуросима на фоне ЖРП установлено, что $\lambda_{\max} = 261$ нм. Зависимость оптической плотности от концентрации цефуросима на фоне ЖРП линейна, коэффициент корреляции практически равен 1, что свидетельствует о незначительном разбросе точек от усредненной зависимости: диапазон определяемых содержаний цефуросима в ЖРП составляет 2—50 мкг/мл, минимально определяемое содержание антибиотика составляет 2 мкг/мл.

Нами проведено определение цефуросима в смешанной слюне больных, принимающих перорально цефуросим по 250 мг 2 раза в сутки. Отбор проб смешанной слюны проводился через каждые 2 часа. Показано, что максимальная концентрация цефуросима в ЖРП достигается к 14—15 часам после приема в 8 утра 250 мг препарата, затем происходит уменьшение концентрации до начальных значений. После вечернего приема 250 мг цефуросима концентрация препарата в ЖРП снова повышается.

Рассчитаны значения основных фармакокинетических параметров: C_{\max} — максимальная концентрация, мкг/мл; V_{dss} — стационарный объем распределения, л, K_{el} — константа элиминации; AUC — площадь под фармакокинетической кривой в интервале 0—24 ч, мг \times ч/л; Cl_T — общий клиренс, мл/мин; $T_{1/2}$ — период полувыведения, ч.

РАЗДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СИЛИКАГЕЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОМ НАТРИЯ

Михалюк А. Н.

студент, 5 курс

кафедры аналитической химии

химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, РФ

freund-for-me@mail.ru

к. х. н., доцент Шаповалова Е. Н.

Гидрофильная хроматография — один из наиболее эффективных методов разделения высоко полярных соединений. Это вариант ВЭЖХ, в котором в роли неподвижной фазы выступает силикагель, модифицированный гидрофильными соединениями. Предварительные исследования показали, что природный полимер лигнин взаимодействует с органическими кислотами и повышает селективность их разделения в капиллярном электрофорезе. Нами получен и исследован сорбент для ВЭЖХ, представляющий собой силикагель, модифицированный лигносульфонатом натрия. Модифицирование силикагеля проводили последовательно, обрабатывая поверхность 6,10-иононом и лигносульфонатом натрия. Установлено, что сорбент обладает анионообменными свойствами. Хроматографические параметры сорбента исследованы на примере ряда карбоновых кислот: сорбиновая, бензойная, галловая, салициловая, никотиновая, ванилиновая, кофеиновая.

Изучено влияние концентрации и природы электролита, содержания органического модификатора и величины рН на время удерживания, эффективность и селективность разделения модельных соединений. Проведено сравнение хроматографических параметров силикагеля, модифицированного 6,10-иононом (Сорбент-1) и силикагеля, модифицированного 6,10 — иононом и ЛСТ (Сорбент-2). Установлено, что увеличение концентрации электролита, содержания органического модификатора от 10 до 80% и увеличение рН приводят к повышению эффективности и уменьшению времени удерживания на Сорбенте-1. На Сорбенте-2 соединения удерживаются слабее, чем на Сорбенте-1, что сокращает время анализа. В случае Сорбента-2: зависимость эффективности от концентрации электролита проходит через максимум. Порядок элюирования карбоновых кислот на сорбенте 1 и 2 различен, что согласуется с изменением состава привитого слоя. Лучшее разделение компонентов на Сорбенте-2 достигнуто при элюировании их подвижной фазой следующего состава: (70:30) ацетонитрила — 5 мМ перхлорат натрия, рН 7,0. В этих условиях получено количественное разделение смеси (кофеин, сорбиновая кислота, бензойная к-та, ванилино-

вая к-та, галловая к-та, салициловая к-та, синаповая к-та, феруловая к-та, п-кумаровая к-та, кофеиновая к-та) за 30 мин.

ПРИМЕНЕНИЕ МАССИВА ПЬЕЗОСЕНСОРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ КРОВИ

Мишина А. А.¹, Матвеева Н. А.²

¹ аспирант, 2 года, ² соискатель

¹ кафедры физической и аналитической химии
факультета экологии и химической технологии

² кафедры акушерства и гинекологии ИПМО

¹ Государственная технологическая академия, Воронеж, Россия

² Государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко,

Воронеж, Россия

an-mishina@yandex.ru

д. х.н. Кучменко Т. А., д. м.н. Битюкова В. В.

Нарушения гормонального фона могут быть вызваны различными факторами и приводят к изменению функциональных показателей отдельных органов, систем организма, химического состава всех биологических жидкостей, в том числе и крови. Существующие методы определения гормонов трудоемки, длительны и требуют большого числа дорогостоящих реактивов. Поэтому перспективно направление по разработке экспрессных, информативных методов анализа, показания которых коррелируют с гормональным дисбалансом. При изменении состава крови происходит изменение состава равновесной газовой фазы (РГФ) над ней.

Цель работы: изучение эффективности сорбции компонентов РГФ над кровью на тонких пленках сорбентов — модификаторов пьезовесов, оценка возможности их применения для скрининг-диагностики гормонального статуса пациенток.

Исследование сорбции РГФ над кровью проводили методом пьезокварцевого микровзвешивания на установке «МАГ-8» с 8 пьезосенсорами, модифицированными различными сорбентами, со специальным программным обеспечением.

В качестве модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов выбраны пленки стандартных хроматографических фаз, универсальные и специфические покрытия, в том числе на основе углеродных нанотрубок, селективные к аминам различного строения и легколетучим кислотам, выбранным в качестве газов-маркеров гормонального дисбаланса.

В качестве объектов исследования изучены пробы крови (не более 2 ча-

сов после забора) у пациенток с различными заболеваниями (гиперплазия эндометрия, эндометриоз, миома матки), вызванными гормональными нарушениями.

В качестве сигналов массива пьезосенсоров, используемых для обработки методом главного компонента (МГК) выбраны: аналитические сигналы пьезосенсоров ($\Delta F_{\max, i}$, Гц), коэффициенты стабильности сорбции (k_i), параметры эффективности сорбции (A_{ij}), площадь кинетического «визуального отпечатка» ($S_{v.o.}$, Гц·с).

Для декомпозиции матрицы данных по МГК использовали сигналы массива пьезосенсоров при сорбции РГФ над кровью 18 пациенток. Параллельно проводился анализ традиционными методами диагностики гормонального дисбаланса (гистероскопия, УЗИ, гормональные исследования).

Установлено, что оптимальным для анализа является модель с 3 главными компонентами (ГК) (калибровочная дисперсия 75%), при этом распределение образцов вдоль первой ГК происходит преимущественно в соответствии с фазой менструального цикла. Вторая ГК разделяет образцы с пониженным уровнем гормонов (ФСГ, ЛГ, прогестерон, эстрадиол) от образцов с завышенным уровнем некоторых из гормонов или полным гормональным дисбалансом. Третья ГК отражает, главным образом, изменения в образцах, связанные с наступлением менопаузного, климактерического периода и гормональных нарушений репродуктивного состояния. Общей тенденции распределения вдоль ГК не подчиняются образцы, соответствующие пробам пациенток с длительной гормональной терапией. Отдельно также выделяются образцы, соответствующие диагнозам — рак матки, внематочная беременность, однако доля таких пациенток очень мала в выборке, и необходимы дополнительные исследования для возможности определения патологий такого рода на фоне гормонального дисбаланса.

Установлено, что наиболее сильно влияние на модель оказывают переменные, соответствующие аналитическим сигналам пьезосенсоров и параметрам эффективности сорбции, при этом наиболее значимыми из них являются $\Delta F_{\max, i}$ и A_{ij} для специфических покрытий пьезосенсоров. Наиболее значимыми из переменных для пленок стандартных хроматографических фаз и универсальных покрытий являются параметры эффективности сорбции.

Установлено, что возраст пациенток практически не влияет на модель. Значимым фактором является момент забора пробы крови — до или после операционного вмешательства (выскабливание, лапароскопия). Таким образом, показана возможность применения массива пьезосенсоров для анализа РГФ пациенток с гормональным дисбалансом.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры ин-

НОВЫЕ ВАРИАНТЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ СТАНДАРТНОЙ ДОБАВКИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАМФОРЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ

Морозова Т. Е.

аспирантка, 2 курс

Кафедра органической химии, Химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

t-morozova07@yandex.ru

д. х. н., проф. Зенкевич И. Г.

Метод стандартной добавки является единственным методом количественного хроматографического анализа, который можно применять для определения суммарных количеств целевых аналитов в гетерогенных образцах по результатам анализа только одного из слоев гетерофазных систем [1].

Более того, сложные образцы, особенно обладающие сорбционными свойствами, можно искусственно превращать в гетерофазные системы и выбирать для анализа подходящий слой, в котором сосредоточены анализируемые соединения, что часто требуется для количественного определения компонентов фармпрепаратов.

Наиболее известный способ применения метода стандартной добавки основан на следующем соотношении:

$$M_x = \frac{m_{\text{доб}}}{\frac{P_2}{P_1} - 1} \quad (1)$$

где M_x — масса определяемого компонента, $m_{\text{доб}}$ — масса добавки, P_1 и P_2 — площади пиков определяемого компонента до и после добавки, соответственно.

Известна модификация этого метода, заключающаяся в последовательном добавлении стандарта в образец (метод последовательных стандартных добавок), для которого:

$$M_x = \frac{\sum m_{\text{доб}}}{\frac{P_i}{P_1} - 1} \quad (2)$$

где M_x — масса определяемого компонента, $\Sigma m_{\text{доб}/i}$ — суммарное количество стандартной добавки на i -й стадии, P_1 и P_i — площади пиков определяемого компонента до и после i -й добавки, соответственно.

Типичным видом зависимости $M_{xi}(m_{\text{доб}})$ является убывающая, что предполагает экстраполяцию получаемых результатов на «нулевую» величину добавки. Однако, в зависимости от сорбционных свойств матрицы, возможны возрастающие зависимости $M_{xi}(m_{\text{доб}})$ [2]. В этом случае необходима экстраполяция результатов на бесконечно большую величину добавки. Такая экстраполяция позволяет устранить возможную зависимость результатов от величины добавки и, следовательно, повышает точность определения содержания целевого аналита в анализируемой смеси.

Характеризуемый метод был использован при определении камфоры в фармацевтических препаратах, в том числе Оригинального Большого Бальзама Биттнера и различных мазях на гидрофобной основе. В результате анализа было выявлено, что количество определяемого вещества несколько отличается от заявленного.

Литература:

- [1] Зенкевич И. Г., Рагозина Т. Н. Ж. Прикл. Химии, Т. 71, № 5, С. 763—767, (1998)
- [2] Зенкевич И. Г., Морозова Т. Е. Аналитика и контроль, Т. 14, № 3, С. 164—171, (2010)

СОЗДАНИЕ НОВОЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ФС-141

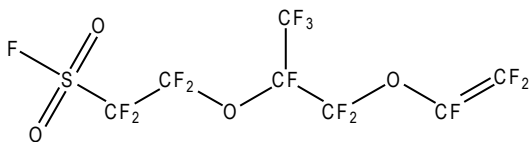
Найден С. В.

Аспирант кафедры аналитической химии,
химический факультет
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
sv.nayden@gmail.com
д. х. н., проф. Карцова Л. А.

Ввиду расширения областей применения фторорганических соединений в таких отраслях науки как биохимия [1], медицина [2], фармацевтика [3], биотехнология [4] и целевая доставка лекарственных препаратов [5], становится актуальной проблема высокоэффективного контроля чистоты веществ. Наиболее перспективным в этом направлении оказалось создание и использование фторсодержащих газохроматографических фаз. В жидкостной хроматографии таковыми являются Fluofix, Fluophase RP и PFP, а в газовой обычно применяются фторированные смазки типа Kel-F, Krytox AC, Fomblin и Fluorad.

Фторсодержащие неподвижные фазы обладают уникальной селективностью по отношению ко фторированным органическим соединениям, обеспечивая высокую эффективность при малом времени анализа.

В работе синтезирована новая фторированная неподвижная фаза — сополимер этилена с перфтор (3- (винилокси)пропан-2-илокси)этансульфонилфторидом (ФС-141). ФС-141 является главным мономером при получении мембран для топливных элементов типа Nafion [6]. **Замещение всех атомов** водорода на фтор и присутствие эфирных атомов кислорода в мономерном звене расширяют диапазон рабочих температур полимеров. Наличие фторсульфонильной группы в ФС-141 позволяет проводить химическую модификацию стационарной фазы, вводить новые функциональные группы (бром, йод, циано-, алкокси- и сложно эфирную), что значительно расширяет потенциальные возможности применения этих хроматографических фаз.



ФС-141

Полученная стационарная фаза охарактеризована константами Мак-Рейнольдса. Разделяющая способность рассмотрена на ряде непредельных фторорганических соединений, содержащих фторсульфатную и фторсульфонильную группы. Получены сравнительные оценочные характеристики новой неподвижной фазы неподвижная фаза и НПФ на основе полимера окиси гексафторпропилена (аналог Krytox AC).

Литература:

- [1] B. J. Stockman. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 5870—5871 (2008).
- [2] S. Purser, P. M. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur. *Chem. Soc. Rev.*, 37, 320—330 (2008).
- [3] K. Müller, C. Faeh, F. Diederich. *Science*, 317, 1881—1886 (2007).
- [4] Brittain S. M., Ficarro S. B., Brock A., Peters E. C. *Nat. Biotechnol.*, 23, 463—468 (2005).
- [5] Lehmler H.-J. *Expert Opin Drug Deliv.*, 4, 247—262 (2007).
- [6] С. С. Иванчев, С. В. Мякин. *Усп. хим.*, 10, 117—134 (2010).

**РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ
ЧИП-АНАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТЕХОЛАМИНОВ
И АНТИОКСИДАНТОВ ПОЛИФЕНОЛЬНОГО ТИПА
В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО
ЭЛЕКТРОФОРЕЗА С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ
ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ**

Николаев А. В.

аспирант, 1 курс

кафедра органической химии, химический факультет

СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия

ah-doc@yandex.ru

д. х. н., проф. Карцова А. А.

Одним из наиболее быстро развивающихся направлений в современной аналитической химии является разработка микрофлюидных аналитических систем, в которых все стадии химического анализа (ввод пробы, реакция, разделение, детектирование) проводятся на одном и том же устройстве — микрофлюидном чип-анализаторе (МФЧА).

К преимуществам микрофлюидных аналитических систем следует отнести **экспрессность анализа, уменьшение объема пробы и расхода реагентов**; возможность полного интегрирования химического анализа; портативность прибора и т. д.

Капиллярный электрофорез (КЭ) в чип-формате с электрохимическим детектированием получил достаточно широкое распространение за рубежом, однако в нашей стране изучен крайне мало.

Данное исследование посвящено разработке и оптимизации условий работы конкретной микроаналитической системы — МФЧА для КЭ с электрохимическим детектированием.

Оптимизированы условия изготовления полимерной части чипа (материал — полидиметилсилоксан), конфигурация электрохимического детектора (off-channel с использованием платинового разъединительного электрода), материал электродов-золото, что обусловлено высокой инертностью этого металла и простотой нанесения на стеклянную часть чипа. Показано, что оптимальное расстояние между измерительным и рабочим электродами составляет 50 мкм, рабочим и разделительным — 150 мкм. Для оценки мощности, рассеиваемой в сепарационном канале при подаче разделительного потенциала, проводили измерение тока и на основании полученных результатов подбирали оптимальное разделяющее напряжение и состав буфера (разделяющее напряжение 800 В, боратный буфер, рН 10.8; 0.15 М).

Воспроизводимость ЭОП (электроосмотического потока) в оптимизированных условиях составила 3—5%. В качестве маркера использовали 3%-ный раствор ДМСО.

Окончательная оценка работоспособности системы проводилась на стандартных растворах (1 мг/л) соединений, содержащих электроактивные группы: двухатомных фенолов и антиоксидантов полифенольного типа; катехоламинов (адреналин, норадреналин, дофамин) — диагностических маркерах многих заболеваний центральной нервной системы.

ПОЛУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ СТЕРОИДНЫХ ПРОФИЛЕЙ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЭНДОКРИННЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ МЕТОДАМИ ВЭЖХ И ВЭТСХ

Объедкова Е. В.

магистрант, 2 курс

кафедра органической химии, химический факультет

СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия

Obedkovaev@gmail.com

д. х. н., проф. Карцова А. А., к. х. н. Бессонова Е. А.

Важной задачей в клиническом анализе является контроль за содержанием следовых количеств биологически-активных веществ. Колебания их концентраций, соотношения компонентов, а также наличие или отсутствие определенных соединений представляют собой, так называемый, профиль, отражающий целый ряд патологических состояний. За последние годы одним из основных направлений в практике клинической медицины стала экспресс-диагностика заболеваний мозга, нервной и сердечно-сосудистой систем по характеристическим хроматографическим или электрофоретическим профилям полипептидов, сахаров и аминокислот с использованием различных методов многомерной обработки данных.

Определение стероидных гормонов эндо- и экзогенного происхождения позволяет судить о причине нарушений стероидогенеза при различных эндокринных патологиях. Важно отметить, что публикаций по их диагностике по метаболическим стероидным профилям до сих пор нет. Именно этому посвящено наше исследование.

В настоящее время основными методами анализа стероидных гормонов являются иммунологические и хроматографические. В последнем случае наряду с обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографией (ОФ ВЭЖХ) начинает активно использоваться метод высокоэффектив-

ной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ).

ВЭТСХ с денситометрическим детектированием обладает рядом достоинств, среди которых экспрессность, возможность одновременного количественного определения различных образцов и стандартов, однако пределы обнаружения аналитов достаточно высоки. Их снижение достигается грамотной стратегией **off-line концентрирования при подготовке пробы к анализу**.

Выявлены возможности жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракций с использованием различных элюирующих систем и сорбционных материалов (силикагель, С18 и сверхсшитый полистирол Puqoser 270), а также модификаторов хроматографических систем (циклодекстринов, ион-парных агентов).

На стандартных и реальных образцах разработан вариант анализа стероидных гормонов и лекарственных препаратов в условиях ВЭТСХ и определены пределы детектирования исследуемых соединений.

Получены характеристические метаболические стероидные профили больных с различными эндокринными заболеваниями.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА С 2,3-ДИАМИНОНАФТАЛИНОМ В СЕЛЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Панин Д. О.

студент, 5 курс

Кафедра аналитической химии, факультет естественных наук

НГУ, Новосибирск, Россия

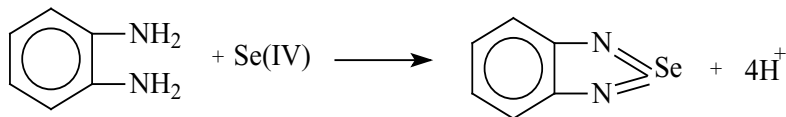
Dmitriymendel@mail.ru

д. х. н. Фадеева В. П.

Работа посвящена разработке методики определения селена в селенорганических соединениях. В литературе известны многочисленные методы определения селена в различных объектах (рудах, шламах, водах, растительных материалах, воздухе и др.) [1—4] однако методов определения селена в селенорганических веществах очень мало, и они достаточно сложные.

Отметим, что в современной аналитической химии селена и его соединений одними из самых доступных и востребованных остаются спектрофотометрические методы вследствие высокой чувствительности, экспрессности и широкого интервала определяемых концентраций. Для спектрофотометрического определения Se (IV) наиболее широко применяются

ароматические орто-диамины. Реакция **Se (IV) с простейшим ароматическим о-диамином** — о-фенилендиамином, представлена ниже и имеет вид:



Метод основан на образовании пиазоселенолов в результате взаимодействия **Se (IV) и ароматического о-диамина, последующей экстракции образующегося пиазоселенола** и измерения его оптической плотности (ОП).

В представленной работе в качестве пробоподготовки использован метод сожжения селенорганических веществ в колбе, наполненной кислородом, в результате чего количественно образуется Se (IV). Нами для разработки методики определения селена в селенорганических соединениях были исследованы 3,3'-диаминобензидин (ДАБ) и 2,3-диаминонафталин (ДАН). Применение ДАБ не дало удовлетворительных результатов, очевидно, вследствие легкой окисляемости как самого ДАБ, так и образующегося пиазоселенола, а также из-за наличия второй пары аминогрупп. ДАН оказался наиболее подходящим реагентом для определения селена, поскольку он устойчив, содержит одну, а не две пары аминогрупп, а также образующийся пиазоселенол обладает большим по сравнению с ДАБ молярным коэффициентом экстинкции (23800 по сравнению с 9950 л/моль*см) [1]. Используя ДАН, была разработана методика для определения селена в селенорганических соединениях различного элементного состава, подобран интервал pH, длина волны, время и условия количественного образования пиазоселенола и его экстракции толуолом. Измерение ОП проводили на спектрофотометре Cary-50 при 377 нм. Не мешают определению азот, сера и фтор. Градуировочный график линеен в интервале концентраций от 0 до 10 мкг/мл селена.

Результаты определения содержания селена с ДАН представлены в таблице.

Таблица

Результаты определения содержания селена в селенорганических соединениях (P=0,95).

Вещество	Расчитано, % Se	Найдено, % Se
2,2',4,4',5,5',6,6'-октафтордифенилдиселенид о- (C ₆ F ₄ (H)Se-) ₂	34,64	34,0±0,6 (n=6)
Декафтордифенилдиселенид (C ₆ F ₅ Se-) ₂	32,11	32,5±0,4 (n=7)
О-нитроселеноцианатбензол о-C ₆ H ₄ (NO ₂)SeCN	34,77	35±1 (n=8)
2,2'-диаминодифенилдиселенид (о-C ₆ H ₄ (NH ₂)Se-) ₂	46,15	44,7±0,9 (n=8)
Дифенилдиселенотиодимид C ₆ H ₅ -Se-N=S=N-Se-C ₆ H ₅	42,43	43±2 (n=4)

Литература:

- [1] Назаренко И.И., Ермаков А.Н., Аналитическая химия селена и теллура М. Наука, (1971).
- [2] Chand Vimlesh, Prasad Surendra, J. Hazardous Mater, 165, 780—788 (2009).
- [3] Демидова М.Г., Торгов В.Г., Косолапов А.Д., Журн. аналит. химии, 44, 1241—1245 (1989).
- [4] Suvardhan K., Kumar K.S., Rekha D., Kiran K., Jaya raj B., Naidu G.K., Chiranjeevi P., Food Chem., 103, 1044—1048 (2007).

**ПРИМЕНЕНИЕ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ
И 3wayPLS-РЕГРЕССИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВКУСОВЫХ
ДЕСКРИПТОРОВ ЧЕРНОГО ЧАЯ**

Папиева И. С.

студент 1 курса магистратуры, кафедра аналитической химии
Химический факультет, СПбГУ,
Санкт-Петербург, Россия
papieva_irina@mail.ru
д. х. н., проф. Карцова А. А., к. х. н. Кирсанов Д. О.

Черный чай — один из самых популярных напитков в мире. Основным критерием его качества является вкусовая оценка потребителя. Анализ образцов профессиональной панелью дегустаторов дорог, трудоемок и не всегда хорошо воспроизводим. Применение потенциометрических мультисенсорных систем в комбинации с современными методами хемометрической обработки данных представляет собой интересную альтернативу панели дегустаторов за счет повышения надежности и удешевления анализа.

В данной работе потенциометрическая мультисенсорная система из 25 перекрестно-чувствительных сенсоров была применена для анализа 16 образцов индийского черного чая. Обработка полученных многомерных данных проводилась методами PLS-регрессии и 3wayPLS-регрессии. Применение последнего подразумевает наличие не матричной, а трехмерной тензорной структуры данных. В нашем случае в качестве третьего измерения в данных использовалась динамическая развертка потенциалов сенсоров при измерении образцов. Полученный тензор имел размерность *сенсоры* × *образцы* × *время* (25 × 16 × 19). Поскольку различные вещества в образцах чая имеют различную кинетику взаимодействия с материалом сенсорных мембран, то использование кинетических данных о форме кривой выхода потенциала сенсора на стабильные значения позволяет получать и использовать дополнительную информацию для предсказания дескрипторов вкуса.

С помощью методов PLS (для данных размерности *сенсоры* × *образцы*, 25 × 16) и 3wayPLS были выявлены корреляции между откликом мультисенсорной системы и оценками панели дегустаторов по 4 дескрипторам: яркость вкуса, резкость вкуса, крепость вкуса и общее качество.

Показано, что использование динамических данных об отклике каждого сенсора позволяет получать высокую корреляцию с такими дескрипторами как крепость вкуса и общее качество, что невозможно при использовании традиционной двумерной структуры данных. Применение трехмерного подхода к обработке данных от мультисенсорных систем представляется перспективным и для других объектов анализа.

Литература:

- [1] Власов Ю. Г., Легин А. В., Рудницкая А. М., *Успехи химии*. 75, 2, 141—150, (2006).
- [2] Эсбенсен К, *Анализ многомерных данных*, (2005).
- [3] Bhondekar A. P., Dhiman M., Sharma A., Bhakta A., Ganguli A., *Sensor and Actuators B: Chemical*. 148, 601—609, (2010).

СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОКСИЦИКЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИЦЕЛЛ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ

Паращенко И. И., Птицкая С. А.

аспирант, 1 курс; студент, 5 курса

Кафедра аналитической химии и химической экологии, институт химии, СГУ

им. Н. Г. Чернышевского, Саратов, Россия

paraschenkoii@mail.ru

к. х. н., доцент, Смирнова Т. Д.

Определение антибиотиков в продуктах питания, биологических жидкостях и мышечных тканях кур и домашнего скота является одной из важнейших задач аналитической химии. Доксициклин — один из широко используемых в клинике и ветеринарии антибиотик группы тетрациклинов, отличающийся пролонгированным действием. Для его определения используют чаще ОФ ВЭЖХ метод. В качестве фармакопейного определения тетрациклинов применяют микробиологический [1], основанный на измерении их биологической активности. Недостатком его является малая избирательность, продолжительность анализа и большая погрешность определения.

Флуориметрическое определение антибиотиков основано на измерении собственной флуоресценции органических аналитов, их комплексов с ио-

нами металлов и сенсibilизированной эмиссии лантаноидов [2]. Методы, основанные на измерении сенсibilизированной флуоресценции позволяют понизить предел обнаружения флуориметрического определения благодаря реализации эффекта «антенны», состоящего в одновременной передаче одному иону лантаноида энергии возбуждения нескольких доноров. Для необратимого процесса переноса энергия триплетного уровня донора (для тетрациклинов — 20800 см^{-1}) должна быть выше излучательного уровня акцептора (для Eu^{3+}D_1 уровень — 19020 см^{-1} , ${}^5\text{D}_0$ — 17260 см^{-1}) на 1000 см^{-1} и более [3]. Сорбция из раствора хелата лантаноида с антибиотиком позволяет понизить предел обнаружения аналита.

Разработана простая методика сорбционно-люминесцентного определения доксициклина, основанная на измерении сенсibilизированной флуоресценции хелата европия с антибиотиком в мицеллярных средах неионогенных ПАВ. Методика позволяет осуществить контроль содержания доксициклина в фармацевтических препаратах, пищевых продуктах и биологических жидкостях.

В качестве сорбентов апробированы Silasorb 600 (LC) (15 мкм), Silasorb C8 (LC) (10 мкм), Silasorb C18 (LC) (10 мкм). **Интенсивность сенсibilизированной флуоресценции комплекса европия с доксициклином сохраняется на сорбенте, зависит от его природы и максимальна в случае Silasorb 600.** Установлены оптимальные условия получения максимальной флуоресценции: время сорбции, температурная обработка сорбента. Изотерма сорбции позволила найти оптимальные концентрации соли европия. Сорбируемость иона лантаноида зависит от кислотности среды и природы буфера. Интенсивность флуоресценции максимальна при использовании трис-буфера в диапазоне pH 7,2—7,8. Изучено влияние различных типов ПАВ на интенсивность хелата Eu^{3+} -ДЦ. Максимальное увеличение сигнала наблюдается в присутствии неионогенных ПАВ (Твин-80, Тритон X-100, Бридж-35). В присутствии Тритона X-100 **интенсивность сенсibilизированной флуоресценции максимальна.**

Установлено, что время жизни сорбированных хелатов Eu^{3+} -ДЦ и Eu^{3+} -ДЦ-Тритон X-100 в 3,5 и в 5 раз, соответственно, больше, чем время жизни комплексов в растворах. При определении интенсивность определения пробы сравнивают с интенсивностью люминесценции стандартных образцов, содержащих различные концентрации антибиотика. Диапазон определяемых концентраций доксициклина составляет $3 \cdot 10^{-7}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ М.

Литература:

- [1] Линберг Л. Ф., Цирлина Л. А., Машилов В. П. Хим-фарм. журнал, 1, 23—26 (1989).

- [2] Смирнова Т. Д., Штыков С. Н., Кочубей В. И., Хрячкова Е. И. Оптика и спектроскопия, 110, № 1, 65—71 (2011).
- [3] Bunzli J. C.G, Piguet C. Chem. Soc. Rev., 34, 1048—1077 (2005).

ЦИКЛИЧЕСКИЙ ИНЖЕКЦИОННЫЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ПО РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Петрова А. В.

Студентка, 3 курс,
кафедра аналитической химии, химического факультета
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
bulatov_andrey@mail.ru
д. х. н., проф. Варушенко Р. М.

В аналитической практике для автоматизированного контроля качества лекарственных препаратов широкое распространение нашли проточные методы анализа, к числу главных достоинств которых относится выполнение всех аналитических процедур в замкнутых системах, что одновременно исключает загрязнение анализируемых объектов случайными примесями и возможность изменения химического состояния аналитов под воздействием внешних факторов, таких как кислород воздуха.

Наибольшие возможности для решения проблемы автоматизации методик анализа лекарственных препаратов обеспечивает предложенный и разрабатываемый на кафедре аналитической химии СПбГУ метод проточного анализа — циклический инъекционный анализ (ЦИА) [1].

Возможности ЦИА применительно к анализу лекарственных препаратов иллюстрируются на примерах определения в них аскорбиновой кислоты, адреналина и норадреналина. В работе изучена возможность фотометрического определения данных аналитов в условиях ЦИА с новыми реагентами из класса гетерополикислот: 18-молибдофосфатом аммония и гуанидиниевой солью 11-молибдовисмутофосфорной гетерополикислоты. Основные аналитические характеристики разработанных методик приведены в табл.

Аналит	Время одного определения, мин	Предел обнаружения, мг/л
аскорбиновая кислота	5	15
адреналин	4	0,3
норадреналин	4	0,2

Литература:

- [1] A. V. Bulatov, A. L. Moskvina, L. N. Moskvina, A. V. Mozhuhin. Flow Injection Anal. V. 27. No. 1. P. 13. (2010).

ПОЛИАНИЛИНОВАЯ ПЛЕНКА С ГРАДИЕНТОМ ОКИСЛЕННОСТИ

Питык А. В.

студент, 1 курс магистратуры

Кафедра неорганической и аналитической химии,

химический факультет

ТвГУ, Тверь, Россия

Anna.pityk@gmail.com

к. х. н., доцент Рясенский С. С.

Известно, что полианилин (ПАНИ) может под воздействием окислителей, восстановителей или в процессе электрохимического окисления — восстановления изменять свою степень окисленности. Под этим термином многие авторы подразумевают соотношение этилендиаминовых и иминохиноидных фрагментов в молекуле ПАНИ [1].

Степень окисленности существенным образом влияет на физико-химические свойства ПАНИ, поэтому было интересно создать пленку ПАНИ с постепенно меняющейся степенью окисленности, т. е. создать градиент окисленности. Для достижения этой цели на платиновую подложку была предварительно нанесена пленка ПАНИ методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) [2]. При этом циклирование потенциала рабочего электрода осуществлялось в интервале от $-0,2$ мВ до $+0,8$ мВ. Процесс циклирования заканчивали при достижении 10 циклов. В качестве электролита использовали раствор, содержащий $0,2$ моль/л ПАНИ и $0,4$ моль/л HCl. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовались хлор-серебряный и графитовый электрод соответственно. Платиновая подложка имела длину 40 мм и площадь 1 мм². Для получения градиента окисленности изготовленная пленка ПАНИ была помещена в $0,1$ М раствор HCl. При этом один конец подложки был катодом, другой — анодом [3]. Противоеlectродом служил графитовый электрод. Время экспозиции — 30 с. В результате мы получили слой ПАНИ постепенно меняющейся окраски от черной до зеленой и бесцветной. Поскольку цвет ПАНИ зависит от степени окисленности, можно сказать, что мы получили пленку ПАНИ с градиентом окисленности.

Подложка с пленкой ПАНИ, таким образом, может выступать в качестве инструмента для визуализации распределения электрического поля в растворе, что бывает актуально в гальваническом производстве и т. д. Наши эксперименты показали, что в неоднородном электрическом поле, создаваемом в растворе, наш индикатор закономерно изменяет свою окраску. Эти изменения несут обратимый характер, так что данный сенсор можно использовать

многократно, причем до его применения можно заранее установить необходимую степень окисленности на датчике. Считывание информации удобнее всего осуществлять либо спектрофотометрическим методом, либо денситометрическим методом. Важной особенностью сенсор является эффект памяти, который заключается в том, что спектральные свойства полианилиновой пленки сенсора после извлечения его из анализируемого раствора не меняются. Это позволяет считывать информацию в любое удобное время. Вероятно, на этом принципе можно построить запоминающее устройство для компьютерной техники, причем это устройство может работать как в цифровом, так и в аналоговом варианте.

Литература:

- [1] Albuquerque J. E., Mattoso L. H. C., Balogh D. T., Faria R. M., Masters J. G., MacDiarmid A. G. Synt. Met. V. 113. 19—21 (2000).
- [2] Тарасевич М. Р., Орлов Ф. Б., Школьников Е. И. Электрохимия полимеров. М., 200—204 (1990).
- [3] Рясенский С. С. Вестник ТвГУ. (Серия «Химия»), № 5, 149—152, (2007).

МАССИВЫ СЕНСОРОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГОМОЛОГОВ ХЛОРИДОВ АЛКИЛПИРИДИНИЯ

Погорелова Е. С.

студентка, 5 курс

Каф. аналитической химии и хим. экологии, Институт химии

СГУ им. Чернышевского, Саратов, Россия

jewel89@mail.ru

д. х. н., проф. Кулапина Е. Г.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются основным сырьем для производства косметических препаратов, моющих средств, лекарственных веществ и др. Для раздельного определения гомологов катионных ПАВ применяются хроматографические [1], электрофоретические [2], хемилюминесцентные [3] методы анализа, требующие дорогостоящего оборудования. Потенциометрический метод определения ПАВ с использованием ионоселективных электродов является простым, экспрессным, доступным и дешёвым [4]. Для раздельного определения гомологов хлоридов алкилпиридиния в настоящей работе предложены мультисенсорные системы типа «электронный язык».

В работе исследовали гомологи катионных ПАВ — хлориды алкилпиридиния $C_nH_{2n+1}C_5H_4NCl$ ($n=10—18$). В качестве электродноактивных компонентов (ЭАК) пластифицированных поливинилхлоридных мембран сен-

соров, селективных к катионным ПАВ, использовали тетрафенилбораты и додецилсульфаты алкилпиридиния.

Показано, что линейность электродных функций твёрдоконтактных сенсоров сохраняется в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-4}$) — $5 \cdot 10^{-5}$ ($1 \cdot 10^{-6}$) М. Коэффициенты потенциометрической селективности мембран КПАВ-сенсоров, вычисленные по методу бионных потенциалов, варьируются в интервале 0,7—0,8. Близость их к единице свидетельствует о том, что сенсоры одинаково селективны к основному и мешающему ионам.

Параметры перекрёстной чувствительности твёрдоконтактных сенсоров на основе различных ЭАК (S_{cp} — средний наклон электродных функций, F — фактор неселективности, K — фактор воспроизводимости) проявляют высокие значения: $45 < S_{cp} < 59$; $3,4 < F < 15,3$; $17,9 < K < 50,0$, следовательно, мембраны проявляют чувствительность к основному и мешающему ионам, т. е. являются неселективными. Сенсоры отвечают всем требованиям для их применения в мультисенсорных системах типа «электронный язык»: слабой селективностью и высокой перекрёстной чувствительностью, воспроизводимостью и стабильностью электрохимических характеристик.

Для анализа двух- и трёхкомпонентных смесей гомологов хлоридов алкилпиридиния использовали массивы из 7 сенсоров. Концентрационные диапазоны катионных ПАВ варьировались в интервале 5×10^{-3} — 1×10^{-6} М в различных соотношениях. Аналитические сигналы от массивов сенсоров обрабатывали методом искусственных нейронных сетей с обратным распространением ошибок. Полученные данные были случайным образом разделены на калибровочный, валидационный и тестовый наборы.

Число калибровочных растворов, используемых для обучения нейронной сети, варьировалось от 17 для двухкомпонентных смесей до 29 в трёхкомпонентных; валидационная совокупность (3—11 смесей) применялась для оценки правильности модели; тестовые растворы (5—7 смесей) использовали для оценки достоверности калибровочной модели. Для обработки аналитических сигналов массивов сенсоров использовались трёхслойные однонаправленные нейронные сети, в которых число нейронов во входных и выходных слоях соответствовали количеству сенсоров в массиве и числу определяемых компонентов соответственно. Средняя относительная погрешность определения хлоридов алкилпиридиния составила 2—7%.

Литература:

- [1] Herrero-Martinez J. M., etc. J. Chromatogr. A., 895, 227—235 (2000).
- [2] Liu H.-Y., Ding W.-H. J. Chromatogr. A., 1025, 303—312 (2004).
- [3] Safavi A., Karimi M. A. Anal. Chim. Acta., 468, 53—63 (2002).
- [4] Кулапина Е. Г., Чернова Р. К. и др. Саратов: «Научная книга», 205, (2008).

ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОБЛЮДЕНИЯ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ТЕХНОЛОГИИ МЯСНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Погребная Д. А.

аспирант, 1 курс,
кафедра физической и аналитической химии,
факультет экологии и химической технологии
ГОУ ВПО «ВГТА», Воронеж, РФ
sibilda1@yandex.ru
д. х. н., проф. Кучменко Т. А.

В практике пищевых лабораторий для контроля над содержанием добавок используют хроматографические методы, либо не проводят инструментальные исследования. Из-за сложной пробоподготовки и длительного анализа многие методы не пригодны для экспресс-анализа большого количества проб. Чтобы исключить при разработке новых рецептов и контроле на производстве пищевых продуктов субъективность оценки вкуса и аромата, применяются аналитические системы, имитирующие органы чувств человека («электронный нос», «электронный язык»). Эти системы лишены недостатков дегустаторов: усталость обоняния, невозможность накопления и воспроизводимости результатов через некоторое время, ограничения по объему информации, сохраняют возможность оценки качественной и количественной характеристик аромата: «копченый», «кислый», «специи».

Широкий ассортимент вареных колбасных изделий, сосисок и сарделек вызван введением в рецептуру колбас, выработанных в соответствии с требованиями ГОСТ, различных функциональных и ароматобразующих добавок. Внесение необоснованно высокого количества растительных добавок, приводит к снижению до минимума содержания мясного сырья и, таким образом, фальсификации продукта. Политика производителей способствует ошибочному выбору потребителем, предпочитающим традиционные наименования, продукта низшего качества.

Цель работы: разработка и применение многоканального анализатора газов «МАГ-8» на основе восьми кварцевых микробалансных сенсоров с тонкими пленками для оценки воспроизводимости технологии по составу легколетучей фракции аромата на примере вареной колбасы «Докторская» в. с. и сосисок «Молочные» 1 с.

В качестве объектов исследования выбраны: пробы вареной колбасы «Докторская» в. с. 13-ти производителей и 1 проба — контрольная закупка, приобретенная в розничной торговле одного из производителей, а также со-

сисок «Молочные» 1 с. 9-ти крупных производителей в Центральном регионе. Равновесную газовую фазу (РГФ) над исследуемыми пробами отбирали методом дискретной газовой экстракции, состав изучали на анализаторе газов «МАГ-8» с массивом из 8 пьезосенсоров. В качестве модификаторов электродов пьезосенсоров изучены полиэтиленгликоль сукцинат, полиэтиленгликоль ПЭГ-2000, дициклогексан-18-краун-6, октилполиэтоксифенол Тритон Х-100, триоктилфосфиноксид, полиоксиэтилен- (20)-сорбитан-моноолеат (Tween-80), родамин 6Ж, многослойные углеродные нанотрубки. Аналитическими сигналами «МАГ-8» являются — площадь кинетического «визуального отпечатка», матрица откликов массива пьезоэлементов; отношения откликов отдельных сенсоров. Продолжительность измерения — 1 мин с дискретностью 1 с.

По результатам изучения состава РГФ над анализируемыми образцами оценивали: воспроизводимость технологии производства вареных колбас различных партий; содержание в пробах вареных колбас и сосисок фенольных соединений (аромат копчения), кислот, специй и механически связанной влаги; интегральный показатель аромата для определения количества введенных добавок, установления производителей, применяющих одинаковые или схожие по функциональным свойствам в составе продукта добавки. Для подтверждения правильности выводов определяли основные показатели качества по стандартным методикам (массовая доля влаги, белка, жира) и проводили дегустацию образцов. Установлено, что результаты, полученные по способу оценки состава РГФ и физико-химическим испытаниям, коррелируют. Оценка образцов дегустаторами не совпадает с результатами испытаний с помощью «МАГ-8» и физико-химическими исследованиями. Пробы, с корректным ароматом и соответствующие нормативному значению стандартных физико-химических показателей, отмечены низкой оценкой дегустаторов. Пробы, для которых установлено завышенное содержание кислот, аминов, что может быть вызвано низким качеством сырья, общее содержание ароматобразующих веществ, что связано с введением завышенного содержания добавок для нивелирования пороков, получили высокую потребительскую оценку.

Предлагаемый способ может быть использован в лабораториях предприятий пищевой промышленности при оценке качества, признаков порчи сырья, добавок и готовых продуктов. Применение сенсорометрического метода, позволяет сократить время проведения анализа, уменьшить количество необходимых для анализа приборов, сократить число обслуживающего персонала, существенно повысить информативность, объективность оценки.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры ин-

РАЗРАБОТКА МЕТОДА РАЗДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ТСХ С ИММОБИЛИЗАЦИЕЙ ХИРАЛЬНОГО СЕЛЕКТОРА В НЕПОДВИЖНУЮ ФАЗУ

Попова Е.

Студент, 4 курс

Кафедра органической химии,
химический факультет, СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия
ekaterina-alexandrovna@mail.ru

к. х. н. И. И. Малахова, д. х. н. Карцова А. А.

Многие лекарства, удобрения, пищевые добавки являются хиральными соединениями. Их биологическая активность в существенной степени определяется хиральностью. В данной работе на примере производных 2-пропионовой кислоты (профенов) предлагается способ разделения энантиомеров с использованием импрегнирования хирального селектора в состав неподвижной фазы в режиме хроматографии в тонком слое.

Модификацию ТСХ-пластин проводили в две стадии: на первой — силикагель активировали эпокси группами, на второй — к эпоксиактивированному силикагелю прививали собственно хиральный селектор. Доступным источником хиральных селекторов могут быть протеины, олиго- и полисахариды, антибиотики, аминокислоты.

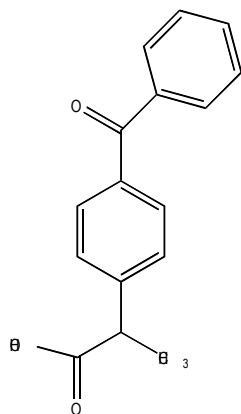
Пластины (в каждом конкретном эксперименте ~ по 10 пластин) Sorbfil ПТСХ-П-В помещали вертикально на дно цилиндрического стеклянного сосуда, добавляли до верхней границы 1700 мл ацетатного буфера (0,1 М ацетат натрия, доведенный до pH=5,5 ледяной уксусной) и 50 мл триглицидилоксипропилтриэтоксисилана (ЭС-1). Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 0,5 часа. После модификации пластины промывали водой, этанолом и снова водой.

Далее пластины помещали в водный раствор хирального селектора (например, эремомицина, **L-аргинина**, **L-серина**) с концентрацией 1 мг/мл. доведенного 1 М раствором гидроксида натрия до pH=8,56 и оставляли в течение недели. Высушенные ТСХ-пластины использовались в дальнейшей работе.

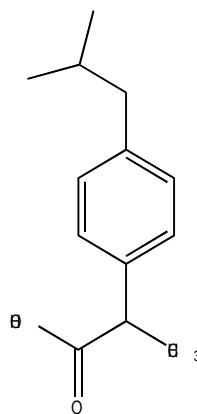
В качестве объектов хирального разделения выбраны профены, используемые как нестероидные противовоспалительные лекарства. Известно, что только S-изомеры всех трех соединений имеют терапевтическую полез-

ность, исключая кетопрофен, (R)-изомер которого используется в качестве примеси в зубных пастах для предотвращения кариеса.

Обсуждается стратегия подготовки пластин с хиральным селектором и методы детектирования энантиомеров.



кетопрофен



ибупрофен

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ НЕСТЕРОИДНЫХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Протасова И. Д.

студент, 4 курс

кафедра органической химии, химический факультет

СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия

Inka-protasik@yandex.ru

д. х. н., проф. Карцова А. А., Объедкова Е. В.

Многие лекарственные препараты поставляются на фармацевтический рынок в виде рацемических смесей. Однако, как известно, только один из энантиомеров оказывает положительный терапевтический эффект, тогда как его антипод может оказаться неактивным или даже токсичным.

Большое число нестероидных противовоспалительных средств (НПВС) представляют собой рацематы — смесь S- и R-изомеров. Обычно S-изомеры обладают всеми необходимыми активными фармакологическими свойствами НПВС, в то время как R-изомер может накапливаться в жировой ткани

и вызывать в дальнейшем нежелательные побочные эффекты. Таким образом, возможность их разделения позволила бы решить связанные с этим проблемы. Количество публикаций, посвященных разделению энантиомеров методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ), крайне незначительно.

В данной работе предложены способы разделения энантиомеров НПВС (ибупрофен, кетопрофен, кеторолак) с использованием различных хиральных селекторов (циклодекстринов, аминокислот, макроциклических антибиотиков) — модификаторов хроматографических систем в условиях ВЭТСХ с денситометрическим детектированием. Энантиомеры, разделенные посредством ВЭТСХ, детектируются непосредственно на слое сорбента, а не в потоке элюента, что повышает чувствительность анализа и устраняет такие проблемы как поглощение УФ-света хиральными добавками в подвижной фазе. Оптимизированы концентрации хиральных селекторов и состав элюирующих систем для увеличения факторов разрешения, определены пределы детектирования лекарственных средств.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ И ДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИСТИДИНА В СМЕСЯХ АМИНОКИСЛОТ

Пысина М. В., Селифонова Е. И.

аспирантка, 2 курс

Кафедра химии и химической экологии,

Институт химии СГУ, Саратов, Россия.

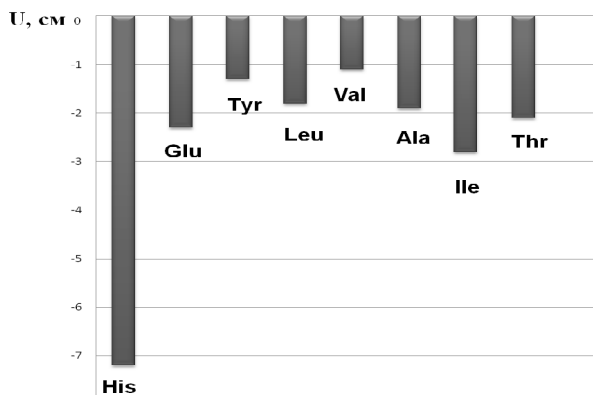
pysina87@mail.ru

д. х. н., профессора Чернову Р. К.

Цель настоящего исследования состояла в разработке экспрессного и простого способа отделения гистидина в смесях аминокислот.

Для решения поставленной задачи предварительно была оценена возможность выделения гистидина из смеси аминокислот (изолейцина, тирозина, глутаминовой кислоты, лейцина, валина, аланина, треонина) на бумажных носителях методом зонального электрофореза.

Найденные значения величин относительной подвижности исследуемых аминокислот при оптимальных условиях разделения ($\text{pH} = 1\text{—}2,6$; цитратно-фосфатные буферные среды или 30 % CH_3COOH , полоски стандартной фильтровальной бумаги 30,3 см * 3 см, $I = 10\text{—}12$ А, $U = 360$ В, $t = 1$ час, $t^0 = 18\text{—}20^\circ\text{C}$.) представлены на Рис. 1 и в табл. 1



Электрофоретическая подвижность α -аминокислот (pH=2,6)

Таблица 1

Параметры эффективности разделения смеси α -аминокислот

Аминокислоты	Глутаминовая кислота	Тирозин	Лейцин	Валин	Гистидин	Аланин	Изолейцин	Треонин
U, см	3,5	1,9	2,9	2,5	4,5	3,0	2,9	3,3
W	0,7	0,4	0,5	0,2	1,2	0,8	0,5	1,0
N	80	76	92,8	200	60	60	92,8	52,8
H	0,04	0,03	0,03	0,01	0,08	0,05	0,03	0,06

где U-электрофоретическая подвижность аминокислот, W-ширина пятен, N-число теоретических тарелок, H-высота эквивалентной теоретической тарелки.

Нами обоснована и предложена оригинальная композиция на основе нингидрина и катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ), а также способ ее нанесения на электрофореграмму, для воспроизводимой и эффективной визуализации выделенных зон микрограммовых концентраций гистидина. Получены спектры диффузного отражения визуализированных зон гистидина и проведено сравнение характера спектров диффузного отражения (в варианте Кубелки-Мунка) с электронными спектрами поглощения продуктов взаимодействия нингидрина с гистидином в водных средах. Высказаны соображения о механизме реакции.

Выделенные и визуализированные зоны гистидина обрабатывались с помощью денситометра «Сорбфилл».

Исследовалась возможность отделения микрограммовых концентраций гистидина от смеси аминокислот при их соотношении соответственно 1: 1; 1: 5; 1;10; 1: 20; 2:1; 2:20. Показано, что денситометрически возможно оценить процентное содержание гистидина в смесях аминокислот с погрешностью, лежащей в диапазоне 4—12 %.

Разработана простая и экспрессная методика денситометрического определения десятых долей микрограмма гистидина в смесях для парентерального питания больных и в биологических жидкостях с предварительным электрофоретическим отделением гистидина и применением разработанной визуализирующей смеси.

ИЗУЧЕНИЕ БИОАККУМУЛЯЦИИ КАДМИЯ ВОДНЫМИ РАСТЕНИЯМИ

Романова Т. Е.

студент, 4 курс

Кафедра химии окружающей среды,

факультет естественных наук

НГУ, Новосибирск, Россия

romanova-toma@mail.ru

д. х. н., доц. Шуваева О. В.

В последнее время в связи с проблемой загрязнения окружающей среды продуктами техногенеза разработка технологий очистки природных сред от загрязнителей различной природы, в том числе тяжелых металлов, приобретает приоритетный характер. Одним из наиболее предпочтительных подходов для этой цели с точки зрения экологичности, экономичности и простоты реализации является фиторемедиация.

Цели настоящего исследования были определены следующим образом: 1) оценить и сравнить способность растений *Eichhornia crassipes* и *Pistia stratiotes* к аккумуляции Cd в различных условиях (при различных схемах введения загрязнителя, соотношениях дозы и концентрации металла); 2) выявить основные зоны локализации Cd в тканях растений в зависимости от концентрации загрязнителя и времени его воздействия; 3) идентифицировать органические соединения, содержащие кадмий, в тканях растений.

Для оценки содержания загрязнителя в воде и в растениях использовали инверсионную вольтамперметрию и атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой. При этом правильность количественных данных оценивали путем сопоставления результатов, полученных незави-

симыми методами анализа, а именно ИВА и ИСП-АЭС, которые продемонстрировали вполне удовлетворительную сходимость. Для изучения распределения Cd в тканях растений применяли гистохимический метод, основанный на качественной реакции комплексообразования Cd с дитизоном. При выявлении функциональных групп на поверхности растений, а также изучении процесса комплексообразования кадмия с биологически активными веществами растений — флавоноидами, участвующими в связывании кадмия в растениях применяли методы молекулярного анализа — ИК и UV—VIS-спектроскопию.

Исследования по фиторемидации водоема, загрязненного кадмием, проводили в условиях естественной гидрэкосистемы в июле 2010 года на полигоне в акватории Новосибирского водохранилища. Изучаемые растения подвергались воздействию кадмия при различных способах введения и дозах добавки (единовременно — 100 и 1000 мкг/л, дробно — 5 раз по 20 мкг/л и 5 раз по 200 мкг/л в течение 6 суток. В ходе эксперимента фиксировали концентрацию нитрат-ионов и рН воды в миникосмах с применением ионметрии с ионселективными электродами. Показано, что заметное падение концентрации Cd в миникосмах наблюдается уже в первые сутки.

Установлено, что при прочих равных условиях водяной гиацинт более эффективно аккумулирует кадмий по сравнению с пистией слоистой. Изучено влияние дробного режима добавки на поглощение поллютанта, проведены корреляции между вводимой концентрацией Cd, суммарной дозой металла, и концентрацией, найденной в растениях.

Показана применимость модифицированного гистохимического метода для исследования распределения кадмия в тканях плавающих водных растений, хотя ранее данная методика применялась только для изучения аккумуляции тяжелых металлов в таких растениях как кукуруза, фасоль, подсолнечник. Литературные данные об использовании подобного подхода для изучения распределения металлов в органах растений-гидробионтов фактически отсутствуют. Выявлено, что в гиацинте и пистии кадмий аккумулируется в основном в корне и локализуется в ризодерме и коре.

Установлено, что в изучаемых растениях содержатся вещества, способные образовывать комплексные соединения с Cd, причем качественный и количественный состав флавоноидов видоспецифичен, в пистии превалирует рутин, а в гиацинте — кверцетин.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПОВ ЛИГАНДНОГО ОБМЕНА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭРГОТАМИНА В КРОВИ КРЫС МЕТОДОМ ОБРАЩЁННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ С ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Руденко А. О.

аспирант, 3 курс

Кафедра аналитической химии, химический факультет

СПбГУ им. Ломоносова, Санкт-Петербург, Россия

andrew_r@inbox.ru

д. х. н., проф. Карцова Л. А.

Разработана методика определения алколоида спорыньи — эрготамина — в крови крыс методом обращённо-фазовой ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием (λ (экс) — 337 нм, λ (эм) — 421 нм) на хроматографической колонке типа С18 в градиентном режиме элюирования смесью 11.0 мМ фосфатного буферного раствора с рН 2.5 и ацетонитрила.

Подготовка проб к анализу включала жидкостную экстракцию эрготамина из высушенной крови крыс, затравленных эрготамином, фосфатным буфером рН 5,0, очистку и концентрирование экстрактов методом твёрдо-фазной экстракции (ТФЭ) на сверхсшитом сорбенте на основе полистирола с привитыми сульфогруппами (MN 502) с применением принципа лигандообменной хроматографии с использованием ионов Cu (II) в качестве металла-комплексообразователя и водного раствора аммиака в качестве элюента для ТФЭ, и центрифугирование полученных экстрактов.

Процедура ТФЭ состояла в следующем: через подготовленную колонку для ТФЭ, заполненную сорбентом, пропускали раствор сульфата меди до полного насыщения сорбента катионами Cu^{2+} . После насыщения сорбент промывали 5 мл бидистиллированной воды. Далее в колонку помещали 1,5 мл центрифугированного экстракта крови и пропускали его через сорбент. Сорбент промывали 2 мл дистиллированной воды. Эрготамин элюировали 3 мл 10 %-го раствора аммиака. Аммиачный элюат собирали и подкисляли раствором соляной кислоты до рН 2—3. Далее раствор упаривали досуха в вакууме. Сухой остаток растворяли в 300 мкл фосфатного буфера рН 5,0. Полученные растворы вводили в хроматографическую колонку. Хроматограмма пробы крови представлена на Рис. 1.

Применение ТФЭ на сверхсшитом полистирольном сорбенте с привитыми сульфогруппами с использованием принципа лигандного обмена на ионах Cu (II) **явилось ключевой стадией работы. Данный способ про-**

боподготовки превосходит ранее известные методы, в частности ТФЭ на обращено-фазовых сорбентах и силикагеле. Использование принципа лигандного обмена позволило существенно разгрузить хроматографический профиль, провести эффективную очистку и получить коэффициенты извлечения эрготамина выше, чем на традиционных сорбционных материалах (98—99%). К тому же, данный метод прост в исполнении, эффективен и не требует частой замены патронов для ТФЭ (сорбент легко регенерируется промывкой раствором аммиака и бидистиллированной водой).

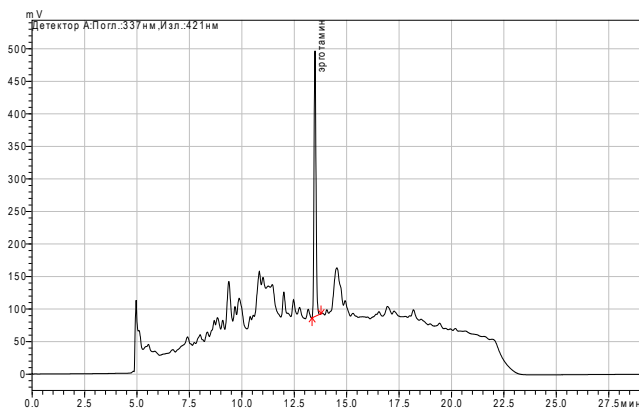


Рис. 1. Хроматограмма пробы крови после очистки и концентрирования на сорбенте MN 502

Оборудование: Жидкостной хроматограф Shimadzu LC-20 Prominence, хроматографическая колонка Phenomenex C18.

Условия: подвижная фаза — смесь фосфатного буфера (рН 2,5) и ацетонитрила, скорость потока элюента — 1,0 мл/мин, температура — 35⁰С, режим элюирования — градиентный, детектирование — флуориметрическое (λ (экс) — 337 нм, λ (эм) — 421 нм).

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ САМАРИЯ И НЕОДИМА

Смирнова З. Б.

соискатель ученой степени кандидата наук, 1 год
кафедра радиохимии, химический факультет
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
smirnova_z@inbox.ru
к. х. н., доцент Богданов Р. В.

Разделение редкоземельных элементов является трудновыполнимой аналитической задачей ввиду большого сходства химических и физических свойств элементов этой группы. Особое значение методы разделения смеси веществ на индивидуальные компоненты получили в последнее время в связи с растущей необходимостью проведения прецизионного анализа изотопного состава, для которого требуется получение чистой фракции элемента. Изотопные исследования объектов, содержащих малые количества вещества необходимы в следующих областях науки:

- в геологии, при изучении минералов и горных пород мантийного и глубинного происхождения, характеризующихся низкими содержаниями самария и неодима (при определении возраста горных пород и минералов, а также их происхождения используют следующие изотопы: ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{146}Sm , ^{147}Sm);
- в поисковой геохимии;
- в космохимии при изучении метеоритов, астероидов и прочих космических тел и объектов;
- в экологии, при анализе почв, водных и других природных объектов;
- в радиохимии и ядерной энергетике.

В настоящее время существуют хроматографические методы, позволяющие осуществлять разделение редкоземельных элементов. Но, к сожалению, эти методы оказываются неэффективны из-за недостаточного разрешения при работе с малыми количествами вещества.

Стандартная методика разделения самария и неодима на смоле Ln-спес [1,2], успешно применяемая при работе с пробами, содержащими значительные количества вещества, оказывается неприменима при анализе малых количеств самария и неодима по следующим причинам:

- существенное влияние «эффекта памяти» от предыдущей пробы, что предполагает одноразовое использование смолы;
- высокая коммерческая стоимость смолы;

- в случае малых количеств неодима (порядка нескольких нг/мл) смола Ln-спес не справляется с качественным выделением неодима;
- высокая чувствительность к температурным условиям;
- во фракции неодима присутствуют существенные количества церия и празеодима.

Наиболее перспективным при работе с малыми количествами вещества на наш взгляд является методика разделения РЗЭ на катионите **Bio-Rad** элюированием 2-гидроксиизобутиловой кислотой [3,4].

Разделение редкоземельных элементов на катионите обладает следующими преимуществами:

- низкий эффект памяти колонки и, как следствие, возможность ее регенерации и повторного использования;
- коммерческая доступность катионита.

Несмотря на достоинства ионообменного разделения самария и неодима слабыми органическими кислотами, метод обладает существенными недостатками:

- необходимость строгого контроля pH элюента (допустимое изменение pH составляет $\pm 0,02$);
- скорость выхода элюента очень мала, поэтому необходимо создавать избыточное давление в колонке для увеличения скорости капания элюента;
- т. к. неодим и самарий выходят в 2-гидроксиизобутиловой кислоте, органическая матрица, образующаяся при выпаривании пробы, мешает масс-спектрометрическому измерению.

Для очищения полученных фракций самария и неодима от органической кислоты и, в том числе, от взаимного присутствия, нами был предложен метод доочистки на микроколонках (объемом 100 мкл) с использованием коммерчески доступной смолы Ln-спес фирмы Eichrom. Малое количество смолы, требуемое для анализа, позволяет использовать смолу одноразово, что устраняет ее наиболее существенный недостаток — «эффект памяти от предыдущей пробы».

Литература:

- [1] M. Griselin, J. C. van Belle, C. Pomies, P. Z. Vroon, M. C. vsn Soest, G. R. Davies, *Chemical Geology*, vol. 172, pp. 347—349 (2001).
- [2] E. P. Horwitz, C. A. A. Bloomquist, *J. Inorganic nuclear Chemistry* vol. 37, pp. 425—434 (1975).
- [3] Jason Harvey, Ethan F. Baxter, *Chemical Geology issues* 3—4, pp. 251—257 (2009)
- [4] Jon M. Schwantes, Robert S. Rundberg, Wayne A. Taylor, David J. Vieira, *Journal of Alloys and Compounds* vol. 418, pp. 189—194 (2006).

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦАМИ Ag НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Сухарева Д. А.

студент, 2 курс,
Кафедра аналитической химии,
химический факультет
БашГУ, Уфа, Россия
soulsMirror@yandex.ru
Гуськов В. Ю.

Наночастицы металлов представляют собой новый, неизученный класс химических соединений, получаемых восстановлением ионов металлов в обратных мицеллах с помощью сверхсильных восстановителей (наподобие сольватированного электрона). Состоящие из 50—100 атомов металла, они проявляют высокую устойчивость, несмотря на наличие частичного заряда. Представляет фундаментальный и практический интерес исследовать влияние модифицирования наночастицами на сорбционные свойства адсорбентов.

Модифицирование проводилось раствором мицеллярных наночастиц серебра Ag в обратных мицеллах АОТ (бис-(2-диоктил)сульфосукцинат натрия) в изо-октане. Эффективность модифицирования контролировалась спектрофотометрически при 430 нм каждые 20 минут. Через 40 минут после начала модифицирования оптическая плотность упала до нуля. Масса образцов после модифицирования увеличилась на 12,5% по сравнению с начальной.

Исследования проводились на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором. В качестве сорбатов были выбраны органические вещества различной природы. Константы адсорбционно-десорбционного взаимодействия — константы Генри — определялись путём экстраполяции удельных удерживаемых объёмов к нулевой величине вводимой пробы.

В работе установлено, что сродство модифицированных сорбентов к различным классам соединений будет сильно зависеть от температуры и времени их использования. При высоких температурах за счет преимущественного процесса абсорбции (сорбаты будут абсорбироваться в объём полимера, где наночастиц нет) модифицированные сорбенты будут преимущественно неполярным. При снижении температуры полярность сорбента будет расти. Молекулы сорбатов непосредственно взаимодействуют с наночастицами. Модифицирование наночастицами снижает вклад абсорбции.

Установлено, что полученный сорбент будет менять свои свойства в процессе использования. Доказано, что сорбционные свойства сорбентов

с нанесёнными мицеллярными наночастицами серебра заметно отличаются от сорбционных свойств сорбентов с наночастицами без мицелл. В первом случае мы имеем дело с преимущественно неполярным сорбентом, во втором — с высокополярным.

Экспериментальные данные о хроматографических параметрах удерживания и установленные зависимости позволяют оценить возможность прогнозирования пригодности использования сорбентов. Данный сорбент может быть предложен как более эффективный сорбент для нужд микроконцентрирования.

СОРБЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕМЕНТНОГО ИОДА ПЕНОПОЛИУРЕТАНАМИ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Трохименко А. Ю., Лицис Е. О.

аспирант, кафедра аналитической химии, химический ф-т
аспирант, кафедра неорганической химии, химический ф-т

КНУ им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

annatrohimenko@ukr.net

д. х. н., проф. Запорожец

Пенополиуретановые сорбенты — вспененные гетероцепные полимеры на основе простых или сложных эфиров, которые имеют мембранно-подобную структуру, включающую как донорные, так и акцепторные функциональные группы. Пенополиуретаны (ППУ) обладают уникальными сорбционными свойствами, особенности которых зависят от состава полиэфирной цепи и природы сорбата. Молекулярный иод, вследствие своей гидрофобности, количественно извлекается из водных растворов пенополиуретановыми дисками, окрашивая их в желтый цвет, что может найти применение в аналитическом концентрировании при прямом или косвенном определении окислителей, восстановителей и некоторых металлов. В литературе данные по сорбции иода на ППУ ограничены, а данные по изучению этого процесса методом ИК-спектроскопии практически отсутствуют.

Целью нашей работы был поиск сорбционных центров ППУ на основе простых и сложных эфиров при сорбции иода и изучение влияния иода на положение максимумов характеристических полос связей в полимерных цепях методом ИК-спектроскопии.

Сорбцию иода осуществляли из его водных 0,05 М по H_2SO_4 растворов пенополиуретановыми дисками диаметром 15 мм и толщиной 3 мм,

приготовленными из образцов сорбата марок М-40 и 35—08 на основе простых и сложных эфиров соответственно (производство ГПО «Радикал», г. Киев). ИК-спектры регистрировали на спектрометре Spectrum BX—II PerkinElmer® на приставке Pike методом НПВО (нарушенное полное внутреннее отражение).

Поскольку ППУ — это материалы, при производстве которых в полимерных цепях образуются поперечные связи различного характера, интерпретировать их ИК-спектры по идеальной линейной формуле (рис. 1) не корректно.

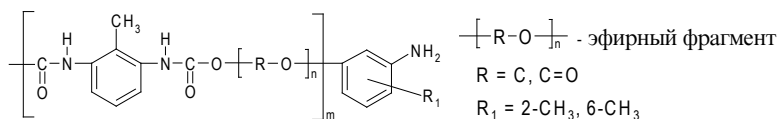


Рис. 1.

При помощи ИК-спектроскопии (рис. 2) возможно идентифицировать природу ППУ и однозначно установить его принадлежность к простым или сложным эфирам, поскольку массовая доля полиэфирных цепей в составе полимера является наибольшей и характеристичные колебания их СО одинарных или двойных связей имеют наибольшую интенсивность.

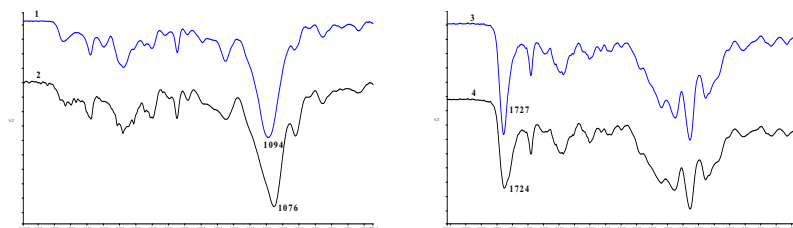


Рис. 2.

Установлено, что в ИК-спектре ППУ М-40 (кривая 1) наиболее интенсивная полоса наблюдалась при 1094 см⁻¹ и была отнесена к колебаниям одинарных С—О связей полиэфирной цепи, что подтверждает природу простых эфиров. В ИК-спектрах ППУ марки 35—08 была зафиксирована характеристическая полоса валентных колебаний двойной С=О связи при 1727 см⁻¹ (кривая 3), что указывает на присутствие в полимере сложноэфирных групп. В ИК-спектрах ППУ с сорбатором (I₂) наблюдаются изменения в положениях полос валентных колебаний СО двойных и одинарных связей полиэфирных

цепей по сравнению со спектрами исходных полимеров. Так, максимум полосы валентных колебаний С–О одинарных связей в ППУ на основе простых эфиров сдвигается с 1094 см^{-1} до 1076 см^{-1} (кривая 2). Полоса, отвечающая колебаниям С=О двойных связей в сложнэфирном ППУ, заметно уширяется и сдвигается с 1727 см^{-1} до 1724 см^{-1} (кривая 4). Примечательно, что в обоих случаях максимумы полос колебаний других связей не меняют своего положения.

Таким образом, сорбционными центрами ППУ при сорбции иода являются полиэфирные участки полимерных цепей, полосы валентных колебаний которых в ИК-спектрах уширяются и смещаются в низкочастотную часть спектра.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОГЕННЫХ АМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В ЧИП-ФОРМАТЕ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДЕТЕКТОРОМ

Филимонцева М. Г.

магистрант, 2 курс

кафедра органической химии, химический факультет

СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия

Ulitka33@gmail.com

д. х. н., проф. Карцова А. А., аспирант Николаев А. В.

Концепция микрофлюидных аналитических систем была впервые предложена группой А. Манца в 1990 г., и с тех пор получила широкое развитие во многих странах мира (Германия, Франция, Испания, США, Китай, Япония). Суть её заключается в том, что все стадии химического анализа (ввод пробы, реакция, разделение, детектирование) проводятся на одном и том же устройстве — микрофлюидном чип-анализаторе (МФЧА).

Преимущества микроаналитических систем: экспрессный анализ, уменьшение объема пробы и расхода реагентов; возможность полного интегрирования химического анализа; возможность «доставки» прибора к объекту анализа и простота изготовления — делают их крайне привлекательными для разработки и внедрения.

Одним из первых методов анализа, переведенных в микроформат, стал капиллярный электрофорез (КЭ), и до сих пор это направление считается наиболее перспективным. Традиционные варианты детектирования в КЭ на чипах — флуориметрическое, масс-спектрометрическое, ультрафиоле-

товое и электрохимическое (ЭХ). Наше внимание сконцентрировано на последнем, характеризующемся высокой чувствительностью, простотой реализации в чип-формате и сравнительно низкой стоимостью. Данная работа посвящена оптимизации условий определения катехоламинов — диагностических маркеров многих заболеваний ЦНС — на МФЧА для капиллярного электрофореза с электрохимическим детектированием.

Чип-анализатор для капиллярного электрофореза представляет собой: стеклянную подложку с нанесенными на нее золотыми микроэлектродами и «крышку» из полидиметилсилоксана с системой каналов и резервуаров. Используется полностью интегрированный электрохимический детектор с off-channel — конфигурацией.

Получены первые электрофореграммы катехоламинов на созданной микрофлюидной системе (адреналина, дофамина и норадреналина). Изучены факторы, влияющие на эффективность разделения и интенсивность сигнала детектора: конфигурация электрохимической ячейки, материал и размеры разъединительного электрода, способ регенерации поверхности электродов, рабочее напряжение и потенциал детектирования.

ЦИКЛИЧЕСКОЕ ИНЖЕКЦИОННОЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В АЭРОЗОЛЯХ ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Фульмес К. С.

аспирант, 1-й курс,
кафедра аналитической химии,
химический факультет
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
kristina-fulmes@mail.ru
д. х. н., проф. Москвин Л. Н.

Определение никеля в аэрозолях воздуха рабочей зоны является одной из важнейших задач контроля его качества, осуществляемого на различных химических производствах. Особо важно стоит вопрос определения этого элемента в случае контроля воздуха в гальванических цехах, производственные условия которых отличаются повышенным содержанием водорастворимых форм никеля в аэрозолях, потенциально опасных для здоровья человека.

Учитывая то, что определение никеля в аэрозолях воздуха рабочей зоны относится к числу часто выполняемых массовых анализов, для реализации

этой задачи предпочтительны автоматизированные методики с использованием принципов проточных методов анализа [1].

Разработана автоматизированная методика определения никеля в аэрозолях воздуха рабочей зоны, предполагающая жидкостно-абсорбционное выделение никеля на колонке со стекловолокном в режиме **on-situ**, с последующим фотометрическим определением аналита в условиях циклического инъекционного анализа по реакции с диметилглиоксимом. Достигнут предел обнаружения никеля 0,5 мг/м³.

Литература:

- [1] A. V. Bulatov, A. L. Moskvina, L. N. Moskvina, A. V. Mozhuhin. Flow Injection Anal. V. 27. No. 1. P. 13. (2010).

Авторы выражают благодарность Совету по Грантам Президента РФ (ГрОант МК-550.2010.3) и РФФИ (Грант 10-03-00007-а) за поддержку проводимых исследований.

АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ

Хайдукова М. М.

Студент, 5 курс

кафедра радиохимии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

lmspb@yandex.ru

к. х. н., ст. преп. Кирсанов Д. О.

Переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) представляет собой сложный технологический процесс и требует тщательного мониторинга на всех стадиях для минимизации экономических и экологических рисков. Контроль содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в растворах цикла переработки является важной проблемой. В настоящее время содержание этих элементов в ОЯТ можно оценить только с помощью сложных аналитических инструментов, таких, например, как ИСП-МС. Не смотря на высокую точность анализа, ИСП-МС определение РЗЭ связано с рядом серьезных недостатков: дороговизна оборудования и расходных материалов, необходимость использования труда квалифицированного персонала, невозможность реализации измерений в он-лайн режиме. Привлекательной альтернативой ИСП-МС представляется использование мультисенсорных систем, в частности потенциометрических, которые лишены указанных недостатков.

В ходе настоящего исследования разработана потенциометрическая мультисенсорная система на основе 27 перекрестно-чувствительных сенсоров, которая позволяет проводить экспресс анализ сложных смесей РЗЭ, симулирующих состав среды переработки ОЯТ в ходе некоторых ступеней PUREX процесса. Были проведены потенциометрические измерения в 39 смешанных растворах, содержащих различные количества лантана, иттрия и гадолиния в азотной кислоте при pH=2. Диапазон изменения концентрации каждого из РЗЭ составлял 10^{-5} – 10^{-3} моль/л. Данные от мультисенсорной системы обрабатывались с помощью метода PLS1 в программе The Unscrambler 9.7 (CAMO, Norway). **В ходе работы установлено, что разработанная система позволяет одновременно определять лантан, иттрий и гадолиний в сложных смесях с ошибками $\pm 0,14$, $\pm 0,18$ и $\pm 0,30$ pMe³⁺ соответственно.** Не смотря на то, что точность анализа не сопоставима с ИСП-МС, разработка подобного подхода представляется крайне перспективной, поскольку для технологических нужд очень высокая точность не является первоочередным требованием, скорее технологу важны экспрессность и возможность оперативного слежения за общим ходом процесса. Применение мультисенсорных систем целиком отвечает этим требованиям.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОДАХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНКАМИ ИЗ ГЕКСАЦИАНОМЕТАЛЛАТОВ

Хафизова Э. Р.

студент, 5 курс

кафедра аналитической химии,

Химический институт им. А. М. Бутлерова,

КФУ, г. Казань, Россия

e.hafizova@gmail.com

д. х. н. Шайдарова Л. Г., к. х. н. Гедмина А. В.

Использование химически модифицированных электродов (ХМЭ), функционирующих на основе принципов медиаторного электрокатализа, позволяет значительно повысить чувствительность и селективность вольтамперометрического определения широкого круга органических соединений, в том числе биологически активных.

Изучены электрокаталитические свойства неорганических пленок из гексацианоферрата (II) рутения (III) (ГЦФР), гексацианокобальтата (II)

рутения (III) (ГЦКР) и гексацианорутената (II) рутения (III) (ГЦРР), осажденных на поверхности электрода из стеклогуглерода (СУ), при окислении биогенных катехоламинов: допамина (ДА) и адреналина (АД).

Допамин и адреналин, окисляются на СУ с перенапряжением при $E = 0.80$ и 1.00 В соответственно. Установлено, что ГЦРР-пленка проявляет электрокаталитическую активность только по отношению к АД (ДА окисляется до потенциала окисления медиатора), в качестве каталитически активных частиц выступают оксочастицы **Ru (VI)**. **Каталитический эффект** выражается в многократном увеличении каталитического тока окисления субстрата ($I_{\text{кат}}$) по отношению к току окисления медиатора ($I_{\text{мед}}$) ($I_{\text{кат}}/I_{\text{мед}} = 9.8$).

Иммобилизованные металлокомплексы ГЦФР и ГЦКР проявляют электрокаталитическую активность при окислении обоих катехоламинов. На ХМЭ наблюдается многократный прирост тока пика: на электроде ГЦФР-СУ при $E_{\text{п}} = +0.55$ В ($I_{\text{кат}}/I_{\text{мед}} = 25.7$ и 23.5 для ДА и АД), а на электроде ГЦКР-СУ при $E_{\text{п}} = +0.50$ В ($I_{\text{кат}}/I_{\text{мед}} = 37.5$ и 34.0 для АД и ДА), а также уменьшение потенциала перенапряжения окисления субстратов на электроде ГЦФР-СУ на 250 и 300 мВ для ДА и АД, а на электроде ГЦКР-СУ на 450 и 500 мВ для АД и ДА соответственно.

Вольтамперометрическое определение катехоламинов на ХМЭ с ГЦФР-пленкой в биологических жидкостях затруднено из-за присутствия в них аскорбиновой кислоты (АК), которая окисляется в той же области потенциалов, что и исследуемые катехоламины. Для устранения мешающего влияния АК поверхность этого ХМЭ покрывали пленкой катионообменного полимера — нафионом (НФ). Установлено отсутствие влияния АК на величину электрокаталитического отклика композитного электрода НФ-ГЦФР-СУ при окислении дофамина и адреналина. Кроме того, использование композита НФ-ГЦФР привело к регистрации большего каталитического тока по сравнению с током, фиксируемым на ХМЭ с пленкой ГЦФР, за счет сочетания стадии накопления протонированных молекул катехоламинов в полимерной НФ-матрице и принципов электрокатализа.

В отличие от ГЦРР и ГЦФР-пленок на ХМЭ с пленкой из ГЦКР регистрируется каталитический эффект не только при окислении ДА и АД, но и при окислении АК. Причем электроокисление катехоламинов и АК происходит при разных потенциалах (при $E = 0.28$ и 0.50 В для АК и катехоламинов соответственно), что позволило разработать способ селективного определения АК и катехоламинов при их совместном присутствии. Выявлены оптимальные условия получения этих композитных электродов, при которых регистрируются наибольший каталитический эффект.

Разработан способ вольтамперометрического определения АД на элек-

троде ГЦРР-СУ, АД и ДА на электроде НФ-ГЦФР-СУ, а также АД, ДА и АК на электроде ГЦКР-СУ. Зависимость каталитического тока от концентрации субстратов линейна в широком интервале. Нижняя граница определяемых содержаний АК и катехоламинов на ХМЭ с пленкой ГЦКР составляет $5 \cdot 10^{-7}$ М, а катехоламинов на композитном электроде НФ-ГЦФР-СУ — $5 \cdot 10^{-8}$ М. Относительное стандартное отклонение не превышает 5 %.

Показана возможность использования ХМЭ на основе ГЦРР и ГЦКР для амперометрического детектирования ДА, АД и АК в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Изучена зависимость ПИА-сигнала от гидродинамических и электрохимических параметров проточной системы. Разработаны методики определения ДА, АД и АК по каталитическому отклику ХМЭ в условиях ПИА. Использование ПИА позволило автоматизировать процесс анализа, увеличить его производительность и на порядок уменьшить предел обнаружения аналитов по сравнению со стационарными условиями.

СЛОЖНООКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ИОНОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

Хусаенова А. Р.

магистрант, 2 курс

кафедра аналитической химии, химический факультет

УрГУ им. А. М. Горького, Екатеринбург, Россия

anatoliy.podkorytov@usu.ru

к. х. н., Подкорытов А. Л.

Одним из избирательных и высокочувствительных методов определения концентрации ионов в растворе является ионометрия, развитие которой связано с внедрением новых ионоселективных электродов (ИСЭ) в практику потенциометрического анализа.

В данной работе для изготовления Pb-СЭ использовались ниобаты двухвалентных металлов состава: $Pb_{3-x}Ba_xNb_2O_8$, $Pb_{3-x}Ca_xNb_4O_{13}$, $Ca_{2-x}Pb_xNb_2O_7$, $(Ca_{1-x}Pb_x)_2Nb_2O_7$, $PbNb_4O_{11}$, $Pb_{1-x}Sr_xNb_4O_{11}$, $Pb_{1-x}Ba_xNb_4O_{11}$.

Синтез фаз данных составов выполнен по стандартной керамической технологии. Однофазность полученных образцов установлена методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-6).

Для контроля химической устойчивости исследуемые ниобаты подвергали воздействию растворов азотной кислоты разной концентрации, которые затем анализировались методом ионной хроматографии (хроматограф

Metrohm 850 Professional IC) и ААС (спектрометр Solaar M6). Проведено исследование влияния предварительной выдержки ниобатов в 0,1 н растворе HNO_3 с целью создания в них более дефектной структуры.

На основе однофазных образцов сконструированы пленочные электроды с твердым контактом с инертными матрицами: поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат, диацетат целлюлозы.

В работе определены область линейности, крутизна основной электродной функции (ОЭФ), рабочая область рН, время отклика электродов, селективность по отношению к некоторым двухзарядным ионам.

Область линейности ОЭФ ИСЭ в некоторых случаях достигает пяти порядков. Однако, крутизна ОЭФ не всегда совпадает с теоретической. Рабочая область рН изменяется в пределах от 2 до 6, и, в большинстве случаев, оптимальным для определения ионов свинца является рН=3,5—5,0. Время отклика электродов колеблется от нескольких секунд до 10—15 минут.

Наилучшими характеристиками обладают электроды на основе полимерной матрицы диацетата целлюлозы. Крутизна ОЭФ электрода на основе $\text{Pb}_{2,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Nb}_2\text{O}_8$ (без выдержки в 0,1 н HNO_3) близка к теоретической и составляет $27,4 \pm 2,2$ мВ/рС, линейность ОЭФ соблюдается в интервале 10^{-9} – 10^{-5} моль/л, рабочая область рН=4,0—3,5. **Время отклика электрода составляет несколько секунд.**

Некоторые ИСЭ обладают высокой селективностью к сопутствующим свинцу в природных объектах ионам.

Изучена воспроизводимость электрохимических характеристик электродов в течение длительного промежутка времени. Установлено, что среднее время жизни ИСЭ на основе сложнокислотных соединений может достигать 2—3 лет.

Все сконструированные электроды апробированы в методе потенциометрического титрования. Изучено поведение титрантов: ЭДТА, K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2SO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Рабочие характеристики свинцеселективных электродов позволяют использовать их для определения содержания свинца в различных объектах как методом прямой потенциометрии, так и методом потенциометрического титрования.

НИР выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (ГК № П984 от 27 мая 2010).

БРОМАТОМЕТРИЯ С ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ КОНТРОЛЕМ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА

Цепков М. Г.

аспирант, 2 год

кафедра аналитической химии, химический факультет,

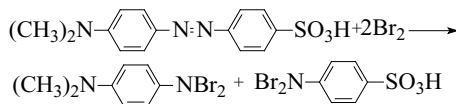
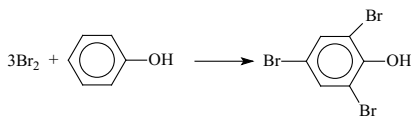
МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

mcvas@yandex.ru

д. х. н., проф. Иванов В. М.

Броматометрический метод определения фенола является старейшим, но до сих пор широко применяемым в практике количественного анализа [1]. Он обладает рядом достоинств — простотой, экспрессностью, возможностью использовать недорогое и компактное оборудование (спектрофотометры, работающие в видимой части спектра, переносные фотометры со светофильтрами), доступностью и стабильностью используемых реагентов. Однако, он обладает недостатком, присущим классической броматометрии — невысокой чувствительностью.

Для повышения чувствительности определения использовали метиловый оранжевый (МО), который реагирует с Br_2 с образованием неокрашенных продуктов [2,3]. По снижению оптической плотности МО можно судить о концентрации непрореагировавшего с фенолом брома в растворе, и, зная исходную концентрацию брома (исходя из количества первоначально добавленного KBrO_3) и используя фотометрический контроль реакции — концентрацию фенола.



Полученные градуировочные графики зависимости оптической плотности от концентрации добавленного фенола линейны в диапазоне

0.04—0.20 мкг/мл. При этом варьировалось время проведения анализа, а также температура реакционной смеси. Исходя из полученных данных, были подобраны оптимальные условия — температура 40 градусов, время реакции 30 мин. Для достижения максимальной чувствительности фотометрировали в кюветках с толщиной поглощающего слоя 5.0 см. Экспериментальные градуировочные зависимости хорошо согласуются с предсказанными теоретически.

Метод может быть использован для определения не только незамещённого фенола, но и широкого круга его производных — алкил-, галоген- и других активированных фенолов, а также гидроксипроизводных конденсированных ароматических углеводов (напр. 8-гидроксихинолина). Также возможно определение валового содержания фенолов в образцах — т. н. «фенольный индекс».

Было показано, что броматометрическое определение фенола с помощью фотометрического реагента (метилового оранжевого) имеет преимущества перед другими методами — классическим титриметрическим и прямой фотометрией фенола либо трибромфенола в УФ области спектра. Этими преимуществами являются более высокая чувствительность, меньшая трудоёмкость, лучшая воспроизводимость, а также простота в аппаратурном исполнении.

В сочетании с предварительным концентрированием разработанная методика может быть применена при определении концентраций фенола на уровне ПДК в питьевых и природных водах.

Литература:

- [1] Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1974. 336 с.
- [2] Кольтоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матеуяма Д. Объемный анализ. Т. 3. М.: Госхимиздат, 1961. 840 с.
- [3] Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. М.: Химия, 1979, 624 с.

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ХОЛИНОКСИДАЗНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Шадрина А. А.

студентка, 5 курс

кафедра электрохимии, химический факультет

СПбГУ, Санкт — Петербург, Россия

Shadrina5@yandex.ru

к. х. н. доцент Никифорова Т. Г.

Под термином «биосенсор» следует понимать устройство, содержащее чувствительный слой биологического материала (например, ферментов, бактерий, антител), который реагирует на определяемый компонент и генерирует сигнал, соответствующий концентрации этого компонента. Конструкция биосенсора представляет собой комбинированное устройство, включающее в себя биохимический и физический преобразователи. Первый из них перерабатывает информацию о химических связях определяемого вещества в физический или химический сигнал, а второй его фиксирует. Наличие в устройстве биоматериала с уникальными свойствами позволяет с высокой селективностью определять нужные соединения (глюкозу, гипоксантин, фенолы) [1], не прибегая ни к каким дополнительным операциям, связанным со сложной пробоподготовкой и использованием других реагентов.

Биосенсоры на основе холиноксидазы используются для регистрации холина, выделяющегося при гидролизе бутирилхолина, который катализируется ферментом бутирилхолинэстеразой. В результате взаимодействия холина и холиноксидазы образуется перекись водорода, определяемая амперометрически [2]. Данные биосенсоры обладают быстрым аналитическим откликом и хорошими техническими характеристиками [1]. Это делает возможным их использование для оценки влияния ингибиторов (нейротоксичных веществ: фосфорорганических соединений, карбаматов, тяжелых металлов) на активность бутирилхолинэстеразы.

Основой холиноксидазного электрода является планарный электрод, на него наносится пероксидчувствительный слой диоксида марганца, далее по технологии послойного нанесения полиэлектролитов («layer-by-layer», LBL) наносятся слои поликатионов (ПДДА), полианионов (ПАСК) и холиноксидазы в оптимальной последовательности [3].

Целью данной работы являлось изучение влияния концентрации холиноксидазы, а также количества и разной структуры подслоев на чувствительность сенсоров. Проведены эксперименты по определению операцион-

ной стабильности холиноксидазных электродов.

В результате был найден оптимальный вариант конструкции холиноксидазного сенсора. Для подтверждения возможности использования данных электродов в целях анализа реальных объектов проведена серия опытов по определению активности холинэстеразы после контакта с потенциальным ингибитором, находящимся в пробах природной воды, содержащей бактериальные токсины.

Литература:

- [1] Jose. M. Pingarron, Paloma Yanez-Sedeno, Araceli Gonzalez-Cortes, *Electrochimica Acta*, 53, 5848—5866, (2008)
- [2] Yu-Hui Bai, Ying Du, Jing-Juan Xu, Hong-Yuan Chen, *Electrochemistry Communications*, 9, 2611—2616, (2007)
- [3] Соколовская Л. Г., диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук «Биосенсоры на основе наноструктурированных пленок полиэлектролитов», (2006)

КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ

Шашков М. В.

студент, 5 курс

Аналитическая лаборатория, Институт катализа
им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия.

Кафедра аналитической химии, Факультет
естественных наук НГУ, Новосибирск, Россия
misha_chem@ngs.ru

д. х. н., Сидельников В. Н.

Газовая хроматография и хроматомасс-спектрометрия на сегодняшний день одни из самых важных методов анализа многокомпонентных органических смесей. Многообразии исследуемых объектов диктует необходимость расширения ассортимента колонок и неподвижных фаз различной селективности для решения всего спектра ставящихся задач.

Для анализа высококипящих смесей выбор колонок существенно уже и ограничивается колонками низкой и средней полярности. Связано это с тем, что полярные неподвижные фазы обладают невысокой термостабильностью, что не позволяет проводить разделения при температурах выше 250 °С, что недостаточно для ряда задач. Данный факт проявляется также в виде высокого уровня хроматографического шума, связанного с деструкцией неподвижной фазы. Это суще-

ственно снижает чувствительность метода и ограничивает применение полярных и высокополярных фаз для хроматомасс-спектрометрического анализа, где поток продуктов распада из колонки не только отрицательно влияет на чувствительность, но и существенно искажает истинные масс-спектры определяемых соединений, делая невозможной их корректную идентификацию.

В качестве решения данной проблемы предложено использование ионных жидкостей (ИЖ) в качестве неподвижных фаз [1]. В рамках данной работы был приготовлен ряд капиллярных кварцевых колонок на основе различных классов ИЖ (в основном с гидрофобным анионом). Определена полярность по системе Роршнайдера, полученные колонки отнесены к высокополярным. Показана высокая термостабильность, проявляющаяся как низким уровнем шума, сравнимого даже с высокотемпературными полисилоксан-силариленовыми фазами, так и возможностью стабильной работы до температуры 320⁰С, что недостижимо для любых существующих полярных фаз.

Для увеличения качества получаемых колонок (в первую очередь эффективности), разработаны методики, основанные на синтезе имидазол-содержащих фрагментов (аналогичных структуре ИЖ) на поверхности кварцевого капилляра, на который впоследствии наносились ИЖ. Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие иммобилизованных фрагментов имидазола на поверхности капилляра, а испытания колонок подтвердили положительный эффект данного способа обработки.

Была продемонстрирована возможность использования высокополярных колонок на основе ИЖ в сочетании с масс-спектрометром. Произведены анализы ряда сложных высококипящих смесей как в режиме полного сканирования масс-спектра, так и в режиме тандемной масс-спектрометрии (MS-MS). Продемонстрированы новые возможности для хроматографического и хроматомасс-спектрометрического анализа ряда реальных объектов.

Также весьма актуальное применение ИЖ в хроматографии — в качестве фаз для анализа энантиомеров (на основе хиральных ИЖ). Произведен синтез ИЖ с катионом на основе α -пинена и приготовлены колонки на ее основе.

Литература:

- [1] Anderson J. L., Armstrong D. W. *Anal. Chem.*, 77, 6453—6462 (2005).

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК PEDOT-Pd ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРАЗИНА

Шевалдышева Д. И.

студент, 5 курс

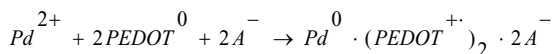
Кафедра электрохимии, химический факультет СПбГУ,

Санкт-Петербург, Россия

shevaldysheva@mail.ru

Профессор, д. х. н. В. В. Кондратьев

В последние годы получили развитие исследования нанокompозитных материалов на основе проводящих полимеров с включениями дисперсных металлических частиц. Наиболее широко исследуются композитные материалы с включениями наночастиц благородных металлов, таких как платина, золото, палладий и другие, которые часто являются катализаторами реакций окисления различных органических соединений, реакции восстановления ионов водорода, молекулярного кислорода, перекиси водорода и других веществ. Такие системы привлекают к себе внимание для создания проводящих пористых материалов с объемно-распределенными металлами- катализаторами ряда важных электрохимических реакций. Среди проводящих органических полимеров поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT) занимает особое положение в электрохимии за счет высокой электропроводности и химической устойчивости в органических и водных растворах электролитов, что позволяет использовать его как удобную матрицу для включений каталитически активных металлов. Ультрадисперсные частицы металлического палладия в пленках были получены за счет окислительно-восстановительного взаимодействия ионов палладия с восстановленными фрагментами полимера из раствора PdCl_2 в $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



Размер частиц палладия и их распределение были охарактеризованы методами сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии. Электрохимические свойства композитных материалов были исследованы методом циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии на вращающемся электроде в присутствии гидразина N_2H_4 . Установлено, что процесс окисления гидразина происходит преимущественно на частицах палладия и предельный ток окисления линейно зависит от концентрации вещества в растворе. Изучено влияние загрузки палладия в пленки на процессы окисления гидразина.

Работа поддержана грантом Программы развития СПбГУ 12.38.15.2011.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕТАБОЛИЗМА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В МИТОХОНДРИЯХ КРЫС

Ярославцев Д. В.

Студент, 6 курс

Кафедра химии окружающей среды, факультет естественных наук НГУ, Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

olga@che.nsk.su

д. х. н. Шуваева О. В.

Одна из актуальных проблем современной медицины связана с увеличением числа людей, страдающих так называемыми полифакторными заболеваниями. Многие исследователи указывают на ухудшение экологической обстановки вследствие антропогенного загрязнения окружающей среды как на основную причину роста заболеваемости этими болезнями. Заметную группу среди полифакторных составляют нейродегенеративные заболевания, такие как болезни Паркинсона, Альцгеймера, амиотрофический боковой склероз (АБС) и др. Причинами последних могут быть функциональные нарушения в клетках нервной системы, происходящие вследствие образования в них активных форм кислорода (АФК) в процессе окислительного фосфорилирования. Показано, что могут существовать естественные метаболические механизмы, влияющие на скорость образования АФК в нейронах. Изучение этих механизмов требует количественных способов оценки содержания субстратов, участвующих в окислительном фосфорилировании.

Традиционно для определения вещественного состава биосубстратов используют высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) и газовую хроматографию с различными видами детекторов. В настоящей работе в качестве метода исследования был выбран метод капиллярного электрофореза (КЭ). Существует весьма ограниченное количество сообщений о применении метода КЭ к характеристике метаболической активности, связанной с образованием АФК.

Целью настоящей работы является разработка методики определения карбоновых кислот с применением КЭ для изучения их метаболизма в митохондриях органов крыс.

В рамках проведенных исследований изучено влияние состава электролита (рН и концентрации компонентов), а также условий проведения анализа (напряжение, способ и время ввода пробы) на разделение и детектирование аналитов, а именно лимонной, яблочной, янтарной, пировиноградной и глутаминовой кислот. Разработанная методика была применена к экстрактам

митохондрий мозга экспериментальных животных с учетом особенностей конечных стадий пробоподготовки и состава полученных митохондриальных экстрактов.

Показано, что выбранный метод позволяет проводить оценку содержания в исследуемых образцах метаболитов цикла Кребса с целью изучения реальных процессов в живых организмах, а также установлена корреляция между содержанием карбоновых кислот и метаболическими функциями митохондрий.

Секция 2 неорганическая химия

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Вторник, 19 апреля

НОВЫЕ ТРИПЛЕТНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФИН- ДИИМИНОВЫХ ПОЛЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu (I)

Смирнова Е. С.

Студент, 5 курс

Кафедра неорганической химии,
химический факультет СПбГУ,
Санкт-Петербург, Россия
placedm@mail.ru

д. х. н., проф. Туник С. П.

В последнее время в химии большой интерес вызывает получение новых материалов на основе комплексов переходных металлов с заранее известными химическими и физическими характеристиками. Комплексы металлов, проявляющих люминесцентные свойства, являются основными материалами для использования в таких современных технологиях как аналитические датчики (сенсоры), лазеры, OLED-устройства, молекулярные метки в медицине и биодиагностике.

Целью представленной работы стал синтез нового класса люминофоров — полядерных дииминных комплексов меди (I) на основе полифосфиновых лиганда с ароматическими спейсерами между атомами фосфора. В ходе данной работы были проведены синтез (см. Схему реакции) и полная характеристика 18 полученных ацетонитрил-полифосфиновых и диимин-полифосфиновых полядерных комплексов Cu (I), для 12 из которых был проведен полный набор экспериментов по изучению спектрально-люминесцентных свойств. Полученные соединения являются триплетными люминофорами с квантовыми выходами люминесценции 0,5% и максимумами полос эмиссии в интервале 540—660 нм. Полученные соединения планируется опробовать в качестве активных рабочих сред органических светодиодов.

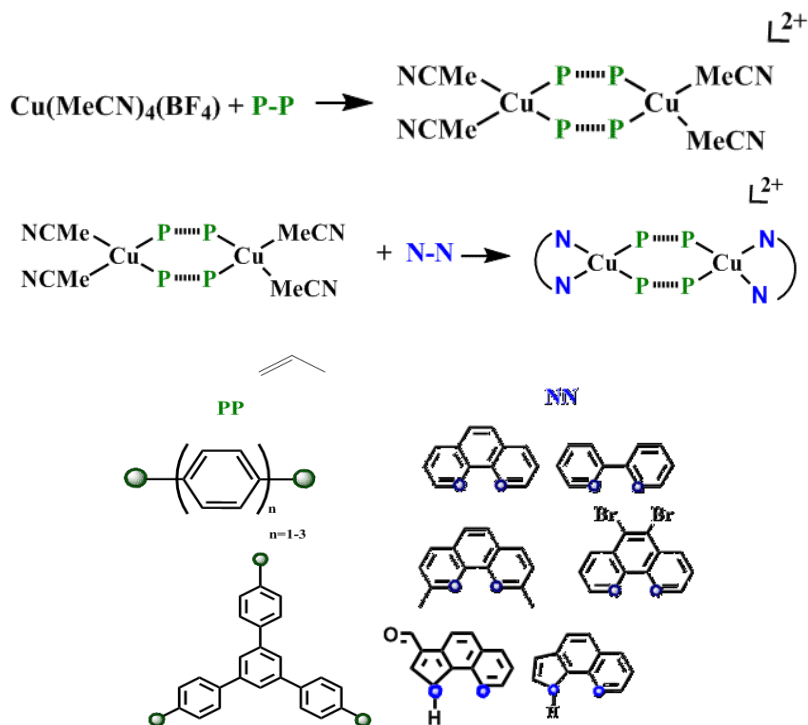


Схема реакции: PP- полифосфиновый лиганд, NN — дииминовый лиганд

ПРОЦЕССЫ ИСПАРЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ВАНАДИЯ (III) В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Кутузова М. Е.

студент, 5 курс,

кафедра общей и неорганической химии, химический факультет,

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия,

e-mail: markute@yandex.ru,

д. х. н. Столярова В. Л.

Информация о поведении V_2O_3 при высоких температурах представляет значительный интерес для получения ванадия из шлаков в метал-лургии, а также в экологии для предотвращения выброса в атмосферу продуктов его

испарения наряду с другими тяжелыми металлами.

В настоящей работе исследованы процессы испарения и термодинамические свойства расплавов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Процессы испарения и термодинамические свойства индивидуального оксида ванадия (III) были изучены нами ранее. Содержание оксидов в расплавах указанной системы в зависимости от основности приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание оксидов в изученных расплавах системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, где x — мольная доля оксидов в образцах.

N образца	$x(\text{V}_2\text{O}_3)$	$x(\text{CaO})$	$x(\text{MgO})$	$x(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$x(\text{SiO}_2)$	Основность образца (B)*
1	0,01	0,30	0,195	0,120	0,375	1,00
2	0,02	0,30	0,190	0,115	0,375	1,00
3	0,03	0,30	0,145	0,150	0,375	0,85
4	0,04	0,38	0,160	0,040	0,380	1,29
5	0,04	0,42	0,090	0,100	0,350	1,13
6	0,04	0,42	0,180	0,060	0,300	1,67
7	0,04	0,46	0,170	0,043	0,287	1,91
8	0,04	0,48	0,180	0,033	0,267	2,20
9	0,04	0,48	0,180	0,060	0,240	2,20
10	0,024	0,505	—	—	0,471	1,07

* — основность рассчитана по формуле:
$$B = \frac{x_{\text{CaO}} + x_{\text{MgO}}}{x_{\text{SiO}_2} + x_{\text{V}_2\text{O}_3}}$$

Данная работа выполнена методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при испарении из сдвоенной вольфрамовой эффузионной камеры. В качестве стандарта для калибровки аппаратуры было выбрано золото, рекомендованное IUPAC в качестве стандарта давления.

В масс-спектрах пара над расплавами исследуемой системы в температурном интервале 1875—2100 К при ионизирующем напряжении 25 В были идентифицированы следующие ионы VO^+ , VO_2^+ , O^+ , WO_2^+ , WO_3^+ . Установлено, что все указанные ионы являются молекулярными. Наличие в масс-спектре пара над изученными расплавами ионов WO_2^+ и WO_3^+ связано с процессом взаимодействия исследуемых образцов с материалом камеры. Были получены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара VO , VO_2 и O над расплавами системы CaO-MgO-

Al_2O_3 - V_2O_3 - SiO_2 . Активности оксида ванадия (III) в расплавах рассматриваемой системы в зависимости от температуры были определены методом сравнения ионных токов. В результате были получены зависимости активности V_2O_3 от основности расплавов системы CaO - MgO - Al_2O_3 - V_2O_3 - SiO_2 при температурах 1900 К, 2000 К и 2100 К. На рисунке 1 приведена одна из указанных зависимостей при температуре 1900 К.

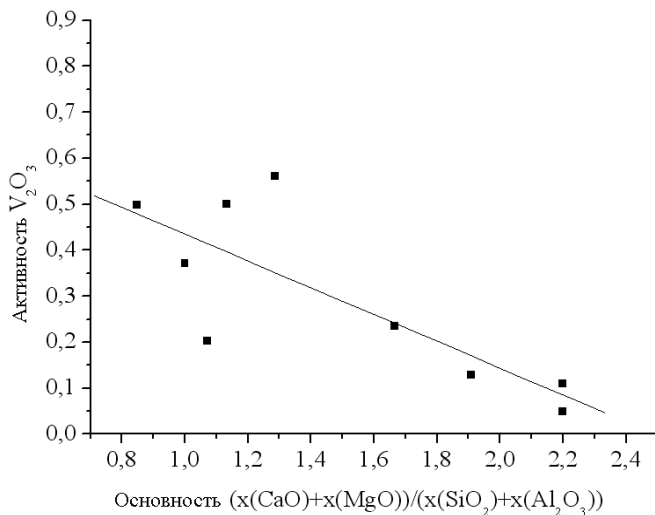


Рисунок 1. Зависимость активности V_2O_3 от основности расплавов системы CaO - MgO - Al_2O_3 - V_2O_3 - SiO_2 при температуре 1900 К.

Результаты проведенного исследования расплавов, содержащих V_2O_3 , представляют значительный интерес для оптимизации состава шлаков при производстве высоколегированных сталей, при получении силикатных материалов с заданными свойствами, а так же для моделирования термодинамических свойств многокомпонентных расплавов.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КАЛЬЦИЕВЫХ ФЕРРИТОВ НА СВОЙСТВА АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА $K_2O \cdot nFe_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО

Киселев А. Е.

магистрант, курс 1

кафедра химической технологии неорганических веществ
факультет неорганической химии и технологии

ИГХТУ, г. Иваново, Россия

e-mail: fullerene@inbox.ru

руководители: д. х. н., проф. Кудин Л. С.

д. т. н., проф. Ильин А. П.

Проблема создания высокоактивных и дешевых катализаторов является одной из приоритетных направлений в химической технологии. Не менее значимое направление теории катализа — выяснение механизма каталитической активности контактных масс разных составов с точки зрения их структурных свойств, т. е. априорный подбор контакта для конкретной реакции по его предполагаемой структуре.

Целью данных исследований является оптимизация состава катализатора процесса конверсии СО с водяным паром на основе феррита кальция, промотированного оксидом калия, для достижения высокой термостойкости контакта при сохранении каталитической активности. По ходу выполнения работы сформулирована гипотеза: между энергией активации процесса конверсии и величинами парциальных давлений оксида калия существует корреляция: чем ниже энергия активации, тем слабее должен быть связан химический промотор с носителем, тогда выше будут парциальные давления промотора. Для подтверждения этой гипотезы идет поиск корреляций между каталитической активностью, которая непосредственно связана с энергией активации, и величинами парциальных давлений оксида калия над системами $Ca_zFe_xO_y$. Для достижения указанных целей исследуется зависимость восстановительной способности, каталитической активности и величин парциальных давлений от метода окисления железа, содержания оксида кальция в гематите.

Исследуемые образцы (смесь феррита кальция и полиферритов калия) получали в кольцевой вибрмельнице с удельной нагрузкой 15,6 кДж/г. К гематиту добавляли варьируемые количества СаО (мольное отношение СаО: $Fe_2O_3=0, 1, 2$) и фиксированное количество K_2CO_3 (8.89 масс. % в пересчете на K_2O) и проводили механообработку в течение 30 мин и последующую термообработку при 500, 700 и 900 °С.

Масс-спектрометрическим методом показано, что во всех случаях использования СаО в носителях в паровой фазе обнаружены компоненты: K_2O , КО и К. Установлено, что стехиометрический феррит кальция более склонен к эмиссии кислородсодержащих молекул в паровую фазу, чем носители с пониженным содержанием СаО. Присутствие атомарного К над $Ca_2Fe_2O_5$ мы связываем с влиянием анион-дефицитной перовскито-подобной структуры на процесс разложение полиферритов калия. В этом случае обедненное кислородом **Fe в узле решетки оттягивает на себя атом кислорода** в момент разложения K_2O или КО на поверхности с образованием К. В отличие от $Ca_2Fe_2O_5$, паровая фаза над чистым гексаферритом калия представлена только молекулами K_2O . Поскольку решетка уже энергонасыщена после механоактивации до некоторого предела, то, стремясь возвратиться на прежнее энергетическое состояние, в первую очередь кристалл уменьшает энергию за счет уменьшения концентрации дефектов и за счет эмиссии тяжелых кислородсодержащих молекул. Под действием температуры часть точечных дефектов продвигается к поверхности кристаллов за счет перемещений атомов в узлах решетки, дополняя количество дефектов на самой поверхности. С ростом температуры растет и давление калийсодержащих компонентов в паровой фазе. Поскольку оба процесса происходят на поверхности, то энергия дефектов передается комплексу $K_2O \times nFe_2O_3$ в момент его разложения, в результате чего величина энергии, требуемая для разложения соединения уменьшается и парциальные давления возрастают на некоторую величину при одной и той же температуре.

При уменьшении содержания СаО паровая фаза интенсивнее обогащается легкими продуктами реакции (КО и К). Влияние на состав паровой фазы Fe_2O_3 зависит от степени его релаксации: в ходе отжига происходит релаксация дефектов гематита, что вызывает увеличение доли атомарного калия в паровой фазе, и при пар состоит только из атомарного калия, что и экспериментально показано в случае чистого $K_2O \times 6Fe_2O_3$. Предположительно, образование К идет по механизму, аналогично предложенному для стехиометрического феррита кальция, но с учетом влияния структуры гематита.

По результатам масс-спектрометрического определения парциальных давлений и совместно проведенных исследований каталитической активности предлагается оптимальный состав катализатора. Появляется возможность практического использования экспериментально определенного теплового эффекта процесса разложения полиферритов калия, как следствие масс-спектрометрического эксперимента, а также экспериментальное подтверждение гипотезы и непосредственное применение этих корреляций на практике.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНЫХ МОЛИБДАТА И ВОЛЬФРАМАТОВ ВАНАДИЯ

Гунина А. О.

магистрант, 2 курс

кафедра общей и неорганической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

lab-mass@yandex.ru

д. х. н., проф. Лопатин С. И.

Известно, что оксид ванадия V_2O_3 при нагревании переходит в пар в виде VO и VO_2 [1]. Для синтеза газообразных молибдатов и вольфраматов ванадия необходимо создать условия совместного существования в паре оксидов ванадия и молибдена (вольфрама).

Работа выполнена методом высокотемпературной масс-спектрометрии. V_2O_3 испаряли из молибденовых и вольфрамовых эффузионных камер, нагреваемых электронной бомбардировкой. Температуру измеряли оптическим пирометром. Анализ масс-спектров пара над оксидом ванадия показал, что наряду с VO и VO_2 в паре присутствуют WO_2 , WO_3 , VWO_3 и VWO_4 при применении вольфрамовой камеры, и MoO_2 , MoO_3 и $VMoO_4$ — при испарении V_2O_3 из молибденовой камеры. Газообразные оксиды молибдена и вольфрама образуются при взаимодействии оксида ванадия с материалом камеры.

Парциальные давления молекулярных форм пара определяли методом сравнения ионных токов с использованием золота в качестве внутреннего стандарта давления. Энтальпии газофазных реакций (1—5) вычисляли по уравнению (6). Здесь и далее $X = Mo, W$.



$$\Delta_r H_0^0 = T(\Delta_r \Phi_T^0 - R \ln K_p(T)) \quad (6)$$

Необходимые для расчетов термодинамические функции газообразных оксидов взяты из справочных данных [2], а для газообразных солей рассчитаны методами статистической термодинамики в приближении «жесткий ротатор — гармонический осциллятор».

Квантово-химическое исследование газообразных молибдата и вольфраматов ванадия было выполнено с использованием версии PC GAMESS 3] квантово-химического пакета GAMESS (US) [4] методом ROHF с полноэлектронным базисным набором 6—31G* для атомов кислорода и ванадия и базисного набора SBK с соответствующим псевдопотенциалом для атомов молибдена и вольфрама. Был рассмотрен ряд возможных структур этих соединений, который условно можно разделить на группы VXO_n , $(VO)XO_{n-1}$ и XVO_n ($n = 3$ или 4). Минимальной энергией среди рассмотренных обладают структуры с бидентатно координированным катионом ванадия к искаженному тетраэдру или треугольнику анионной группировки, с мультиплетностью 4 для соединений VXO_4 и с мультиплетностью 6 для VWO_3 . Их энергии, межъядерные расстояния и частоты колебаний были уточнены методом функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP [5], ограниченным по спине вариантом для VWO_4 и неограниченным — для $VMoO_4$ и VWO_3 .

Комбинации энтальпий реакций (1—5) с энтальпиями образования газообразных оксидов ванадия, молибдена и вольфрама [2] позволили вычислить величины стандартных энтальпий образования изученных газообразных солей.

Энтальпии образования газообразных VXO_4 , полученные по уравнениям (1) и (2), отличались более чем на 50 кДж/моль. Анализ справочных данных [2] и целого ряда опубликованных позже работ, касающихся исследования равновесий с участием газообразных VO и VO_2 , позволил скорректировать величины стандартных энтальпий образования этих оксидов. Использование рекомендованных нами значений позволило получить по реакциям (1) и (2) близкие по величине энтальпии образования VXO_4 (газ), равные -706 ± 22 и -676 ± 26 кДж/моль для VWO_4 и $VMoO_4$ соответственно. Энтальпия образования газообразного VWO_3 , определённая по реакциям (3)—(5), равна -331 ± 25 кДж/моль.

Литература:

- [1] Е. К. Казенас, Ю. В. Цветков. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
- [2] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник./Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1978—1982. Т. 1—4.
- [3] Granovsky A. A. PC GAMESS, version 7.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
- [4] Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347—1363 (1993).
- [5] Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. *Phys. Chem.*, **98**, 11623—11627 (1994).

**ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ ЛЕТУЧИХ
β-ДИКЕТОНАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИКЕЛЯ (II)
С ПРОПИЛЕНДИАМИНОМ — ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ
НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ МОСVD**

Доровских С. И.

аспирант, 1 года

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

reter16@yandex.ru

д. х. н. Морозова Н. Б., д. х. н., проф. Игуменов И. К.

Октаэдрические β-дикетонаты никеля (II) с различными аддуктами, в частности с диаминами, являются потенциальными прекурсорами для осаждения никельсодержащих пленок методом МОСVD. Кроме того, некоторые соединения данного класса, например Ni (tmeda) (tmhd)₂ (N, N, N, N — тетраметилэтилендиамин, tmhd — 2,2,6,6-тетраметил-гептан-3,5-дионат (-)), активно используются в промышленности в качестве электрохимических ячеек и катализаторов. В связи с широким применением диаминых аддуктов β-дикетонатов никеля (II), дальнейшее исследование соединений данного ряда является актуальной задачей. Таким образом, целью работы является получение и характеристика β-дикетонатных производных никеля (II) с пропилендиамином, а также изучение их кристаллохимических и термических свойств.

В работе получены новые октаэдрические комплексы никеля: Ni (pda) (hfac)₂, Ni (pda) (acac)₂, Ni (pda) (tmhd)₂, Ni (pda) (tfac)₂ и Ni (pda) (ptac)₂ [pda — пропилендиамин, hfac — гексафтороацетилацетон, acac — ацетилацетон, tmhd — дипивалоилметан, thac — трифтороацетилацетон, ptac — пивалоилтрифторацетон]. Комплексы синтезированы путем последовательного добавления к метанольному раствору нитрата никеля двукратного избытка пропилендиамина. На этой стадии происходит образование фиолетового осадка, при обработке которого этилацетатом, удалось выделить и охарактеризовать 2 фазы. Первая фаза кристаллизуется из этилацетата и, по данным РСТА имеет структуру [Ni (pda)₃] (NO₃)₂. Вторая фаза в этилацетате не растворима и, согласно данным элементного анализа, (вычислено: С 21.7, Н 6.1, N 25.0; найдено: С 21.6, Н 6.3, N 24.9) и ИК-спектроскопии, может быть представлена как Ni (pda)₂ (NO₃)₂. На второй стадии осуществляется замещение координированных нитрогруппы и одной молекулы пропилендиамина соответствующими β-дикетонами.

Все хелаты, а также промежуточные продукты синтеза, исследованы и охарактеризованы методами РСТА, ИК-спектроскопии и элементного ана-

лиза. Рентгеноструктурное исследование показало, что все комплексы имеют молекулярную структуру и кристаллизуются в триклинной сингонии с пр. гр. P_{-1} (за исключением $\text{Ni}(\text{pda})(\text{ptac})_2$, который кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр. $C_{2/c}$). Структуры молекул $\text{Ni}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ и $\text{Ni}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ представлены на рис. 1. Термические свойства комплексов исследованы методами ТГ и ДСК. Для комплексов $\text{Ni}(\text{pda})(\text{hfac})_2$ и $\text{Ni}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$ определены энтальпии и энтропии ($\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta S_{\text{пл}}$), а также температуры ($T_{\text{пл}}$) плавления. Термический анализ показал, что все комплексы являются термически стабильными и переходят в газовую фазу практически без разложения (за исключением $\text{Ni}(\text{pda})(\text{acac})_2$). Таким образом, исследуемые октаэдрические комплексы никеля (II) могут быть использованы как прекурсоры в MOCVD процессах для осаждения никельсодержащих пленок.

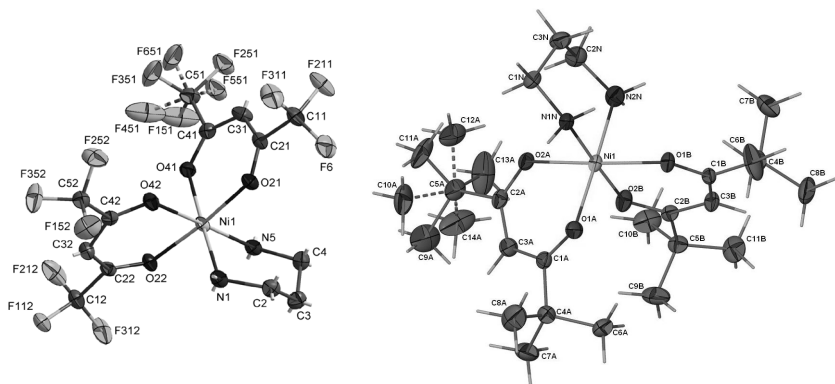


Рис. 1. Структура молекул: а — $\text{Ni}(\text{pda})(\text{hfac})_2$, б- $\text{Ni}(\text{pda})(\text{tmhd})_2$.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ БРОМИДОВ ЛАНТАНОИДОВ (Eu, Yb, Sm) ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Сергеев Д. Н.

аспирант 3 года,

кафедра технологии керамики и наноматериалов,

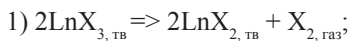
факультет неорганической химии и технологии

ИГХТУ, г. Иваново, Россия

sergeev-isuct@yandex.ru

д. ф.-м. н., проф. Бутман М. Ф.

Степень заполнения 4f — оболочки лантаноидов играет важную роль при образовании химических связей и определяет физико-химические свойства их соединений, включая термическую устойчивость [1]. Среди галогенидов лантаноидов термическая устойчивость свойственна преимущественно тригалогенидам LnX_3 . К настоящему времени для большинства из них в литературе имеются надежные термодинамические характеристики процесса испарения [2]. Исключениями являются галогениды Eu, Yb и Sm, для которых достоверные экспериментальные данные по термодинамике испарения практически отсутствуют. Это обусловлено трудностями высокотемпературных исследований, связанными с протеканием реакций разложения и диспропорционирования:



Ввиду сложного и подверженного серьезным изменениям состава пара исследования подобного рода могут быть выполнены только с помощью дифференциальных методов тензиметрии, в частности, высокотемпературной масс-спектрометрии. Целью данной работы является определение качественного и количественного состава насыщенного пара над ди- и трибромиды Eu, Yb и Sm и получение энергетических характеристик газобразных молекул LnBr_n ($n = 1—3$).

В настоящей работе впервые проведено масс-спектрометрическое (прибор МИ1201, угол 90° , радиус кривизны 200 мм) исследование YbBr_2 , YbBr_3 , SmBr_2 , SmBr_3 и EuBr_2 в диапазоне температур 850—1300 К. В режиме ионизации электронами при сублимации трибромидов Yb и Sm были зарегистрированы ионы: Ln^+ , LnBr^+ , LnBr_2^+ , LnBr_3^+ , Br_2^+ , Br^+ , Ln_2Br_3^+ , Ln_2Br_4^+ , Ln_2Br_5^+ ; при испарении дибромидов Eu, Yb и Sm: Ln^+ , LnBr^+ , LnBr_2^+ , LnBr_3^+ , Ln_2Br_3^+ ,

Ln_2Br_4^+ , за исключением ионов EuBr_3^+ и Eu_2Br_4^+ .

Анализ температурных и временных зависимостей ионных токов (рис.), кривых эффективности ионизации и энергий появления ионов с использованием специальных математических процедур позволил установить, что в паре над LnBr_2 и LnBr_3 (**Yb**, **Sm**) на разных стадиях испарения присутствуют атомы Ln, Br и молекулы Br_2 , LnBr , LnBr_2 , LnBr_3 , Ln_2Br_4 , Ln_2Br_5 , Ln_2Br_6 . Состав пара для EuBr_2 представлен в основном молекулами EuBr_2 с небольшим содержанием (менее 1%) Eu , EuBr и Eu_2Br_4 .

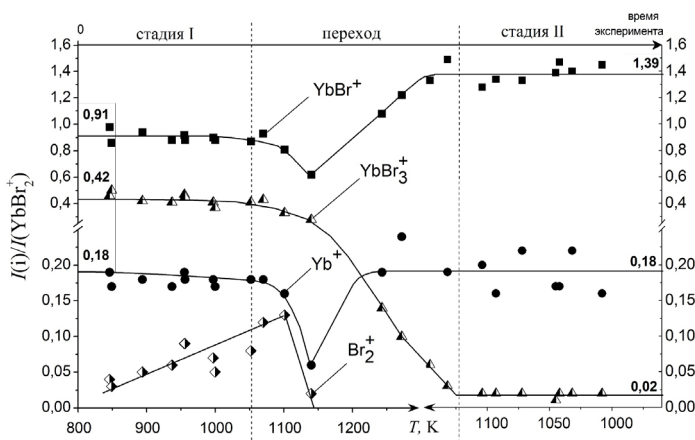


Рис. Температурная зависимость масс-спектра при испарении YbBr_3 и его изменение в ходе протекания реакций (1) и (2).

Дополнительно исследован ионный состав пара в режиме термоионной эмиссии. Зарегистрированы отрицательные ионы LnBr_3^- и LnBr_4^- , которые эмитируются из LnBr_2 (**Eu**, **Yb**, **Sm**) и LnBr_3 (**Yb**, **Sm**) соответственно.

Установлено, что в исследуемом диапазоне температур состав пара над ди- и трибромидами **Yb** и **Sm** является явным результатом протекания реакций (1) и (2) в конденсированной фазе. На начальных стадиях испарение трибромидов происходит инконгруэнтно. Конечная конгруэнтная стадия испарения идентична для три- и дибромидов. Для дибромидов европия выход продуктов реакции (2) незначителен.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ 09-03-97536

Литература:

- [1] Meyer G., Chem. Rev., **88**, 93 (1988)
 [2] Н. Oppermann, P. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem., **631**, 1309 (2005).

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ ЛЕТУЧИХ ЦЕЗИЙ- И МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Викулова Е. С. ⁽¹⁾, Пирязев Д. А. ⁽²⁾

Аспиранты, 1 год обучения

ИНХ СО РАН, г. Новосибирск, Россия

lazorevka@mail.ru

д. х. н., проф. Игуменов И. К. ⁽¹⁾, д. х. н. Морозова Н. Б. ⁽¹⁾, к. х. н.

Вировец А. В. ⁽²⁾

Оксиды магния и цезия, одним из функциональных свойств которых является вторичная электронная эмиссия, — перспективные компоненты композиционных покрытий катодов и электронных умножителей нового поколения. Одним из способов их нанесения является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD), для успешной реализации которого необходимы наиболее полные сведения о термодинамических и структурных характеристиках используемых прекурсоров. Целью данной работы является синтез новых летучих магний- и цезийсодержащих комплексных соединений, используемых в качестве прекурсоров в МОСVD процессах, и выявление взаимосвязи между их строением и термическими свойствами.

1. Цезий. Известные летучие β-дикетонатные производные Cs в настоящее время ограничены рядом Cs [M^{III}X₄], где M^{III} = Sc, La, X = hfac, tfac (Hhfac = 1,1,1,5,5,5-гексафторпентандион-2,4, Htfac = 1,1,1-трифторпентандион-2,4), сублимация которых в вакууме сопровождается значительным разложением [1]. Более устойчивым является Cs [Y (hfac)₄], который сублимируется на воздухе практически без разложения при 140—250 °C [2]. Таким образом, комплексы типа Cs [YL₄] (L = лиганд) особенно перспективны вследствие большей термической стабильности.

Нами синтезированы комплексы Cs [Y (tfac)₄] (1) и Cs [Y (ptac)₄] (2) (Hptac = 1,1,1-трифтор-5,5-диметилгександион-2,4). Соединение (1) получено при последовательном добавлении Cs₂CO₃ и YCl₃ к раствору Hptac в CCl₄ с последующим кипячением. Образование соединения (2) в этих условиях затруднено, поэтому его получали реакцией предварительно приготовленного Cs (tfac) с YCl₃ в водно-спиртовом растворе. Комплексы (1) и (2) охарактеризованы методами элементного анализа, ЯМР¹⁹F и ИК спектроскопией, ТГ, ДСК.

На рис. 1 изображены термограммы комплексов (1) и (2) в атмосфере He. Комплекс (1) переходит в газовую фазу в интервале температур 190—305 °C практически без разложения. При этом на кривой ДТА регистрируется эндоэффект, который соответствует плавлению комплекса (ДСК: T_{пл} = 215 ± 2 °C,

$\Delta_{\text{пл}} H = 22,8 \pm 0,5$ кДж/моль, $\Delta_{\text{пл}} S = 47 \pm 2$ Дж/моль·К). Соединение (2) в данных условиях разлагается. Эндозффект при 188 °С соответствует фазовому переходу «твердое-твердое» (ДСК: $T_{\text{ф.п.}} = 193 \pm 3$ °С, $\Delta_{\text{ф.п.}} H = 15,1 \pm 0,7$ кДж/моль), эндозффект при 214 °С — плавлению, сопровождающемуся разложением.

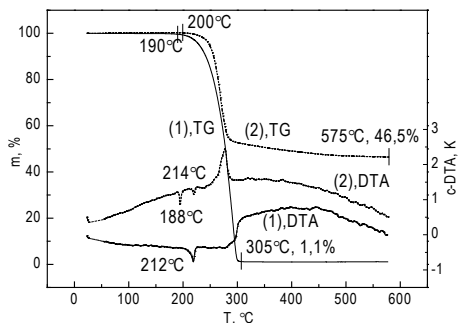


Рис. 1. Термограмма соединений (1) и (2), He, 10°/мин.

2. Магний. При добавлении Hrtaс к водному раствору гептагидрата сульфата магния и N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамина (TMEDA) образуется смесь фаз, из которой был выделен комплекс магния состава $(\text{TMEDA}(\text{H}_2\text{O}))_2 [\text{Mg}(\text{rtaс})_3]_2$ (3). Соединение (3) охарактеризовано методом РСА. Кристаллохимические данные: пр.гр. P-1, $a = 10.2919$ (3) Å, $b = 10.9492$ (4) Å, $c = 15.4159$ (6) Å, $\alpha = 87.117$ (1)°, $\beta = 89.686$ (1)°, $\gamma = 76.864$ (1)°, $V_{\text{яч}} = 1689.6$ (1) Å³. Водородные связи соединяют комплексные анионы и протонированные молекулы диаминов в группы, состоящие из двух комплексов (см. рис. 2, А) и одного аминного катиона (см. рис. 2, Б). Показаны только атомы Н, участвующие в водородных связях. Следует отметить, что координарование атомом магния трех β-дикетонатных лигандов является нехарактерным для этого элемента.

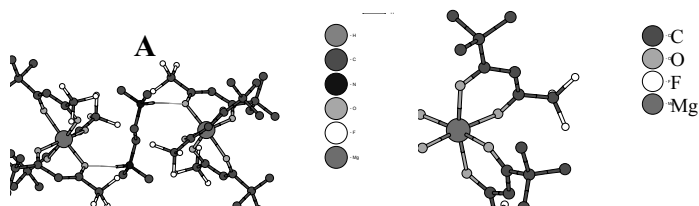


Рис. 2. Фрагмент структуры (3), образованной водородными связями (А) и комплексный анион соединения (3) (Б).

- [1] Гуревич, М.З., Сас Т.М., Степин Б.Д., Лебедева Н.Е. *Ж. Неорг. Хим.*, **16**, 2099—2103 (1971).
- [2] Lippard, S.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4300—4301 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ КУБАНОВЫХ КЛАСТЕРОВ $\{M_3M'Q_4\}^{n+}$ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СИСТЕМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Ларичева Ю. А.

студентка, 4 курс

Кафедра неорганической химии,

Факультет Естественных Наук

НГУ, Новосибирск, Россия

jullar@bk.ru

к. х. н., Абрамов П. А.

Химия халькогенидных кластеров переходных металлов находится на стыке таких актуальных научных направлений как химия кластерных соединений, гомо и гетерогенный катализ, бионеорганическая химия, химия комплексов с новыми неорганическими лигандами, химия наноразмерных материалов, химия и физика твердого тела. Наиболее изучены халькогенидные кластеры молибдена, вольфрама и железа. Среди таких кластеров металлов 6 группы представляют особый интерес кубановые гетерометаллические системы $\{M_3M'Q_4\}^{n+}$ ($M' = Ni, Pt, Pd, Cu, Ag, Au$ и др., $Q = S, Se$). В этих комплексах гетерометалл M' находится в низкой степени окисления (0 или +1), что обуславливает его уникальную реакционную способность.

Основной идеей нашей работы является исследование активности гетероатома кубановых халькогенидных кластеров $\{M_3Q_4M'\}^{n+}$ в различных каталитических процессах под влиянием облучения солнечным светом. Поскольку само кластерное ядро не является фотоактивным, мы решили функционализировать его полипиридилными лигандами: 2,2'-бипиридиллом, 1,10-фенантролином и др. Для этого нами были синтезированы предшественники кубановых кластеров: $[Mo_3S_4(o\text{-phen})_3Cl_3](PF_6)_3$, $[W_3S_4(o\text{-phen})_2Br_4(CH_3CN)]$, $[W_3Se_4(o\text{-phen})_3Cl]Cl_3$, o-phen = 1,10-фенантролин. Они были охарактеризованы различными физико-химическими методами. В дальнейшем планируется получить кубановые кластеры с различными гетерометаллами и изучить влияние на их реакционную способность облучения светом.

РЕАКЦИИ ЦИС-ДИАМИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) С 2-АМИНОЭТАНТИОЛОМ

Степанова М. А.

Аспирант 2 курс

Кафедра общей и неорганической химии

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

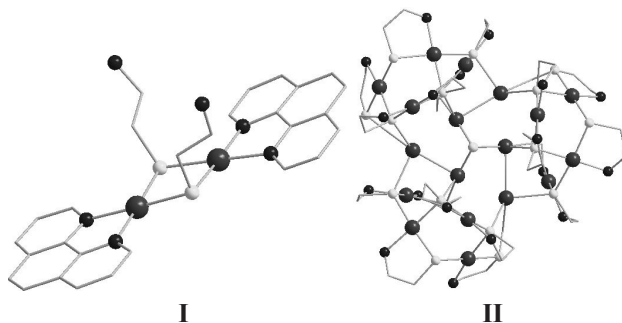
maristepanova@gmail.com

д. х. н., проф. Беляев А. Н.

Моноядерные соединения палладия (II) способны селективно катализировать процесс формирования дисульфидных связей в тиоаминокислотах [1]. Реакции такого типа представляет интерес в связи с производством лекарственных препаратов, содержащих дисульфидные формы тиолов, а также возможными промежуточными формами катализатора.

В настоящей работе представлено исследование взаимодействия фенантролинового комплекса палладия (II) $\text{Pd}(\text{phen})\text{Cl}_2$ (phen — 1,10-фенантролин) и $\text{cis-Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ с дисульфидом 2-аминоэтантиола (цистеина, RSSR) — $(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+)_2\text{Cl}_2$.

Реакция $\text{Pd}(\text{phen})\text{Cl}_2$ с RSSR приводит к образованию биядерного тиолатмостикового комплекса с остовом $(\text{phen})\text{Pd}(\mu\text{-SR})_2\text{Pd}(\text{phen})^{4+}$ (I), реакция $\text{cis-Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ приводит к более глубокой деструкции, как комплекса палладия, так и координирующегося лиганда — RSSR: к восемнадцатиядерному комплексу палладия, содержащему, как мостиковые атомы серы ($\mu_3\text{-S}$), так и мостиковые молекулы 2-аминоэтантиола ($\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) (II).

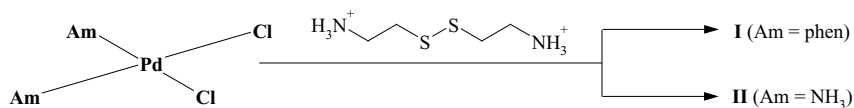


Молекулярные структуры комплексов I и II по данным РСА.

Сферами представлены атомы палладия, серы и азота.

Комплексы I и II были синтезированы взаимодействием $\text{Pd}(\text{phen})$

Cl_2 и *цис*- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ с нитратом серебра в водном растворе (pH~3), с последующим добавлением RSSR.



Отмечено, что расщепление -SS- связи происходит только в водном растворе, в апротонных растворителях происходит образование комплексов, где протонированный цистамин выступает в роли катиона [2].

Полученные комплексы исследованы методами элементного, рентгеноструктурного анализа (РСА) и ИК-спектроскопии.

По данным РСА **I** кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой C_2 (a 24.5168 (14), b 13.0896 (7), c 22.6364 (13) Å, β 104.1720 (10)°, V 7043.27 Å³, Z 4, R 3.06%), **II** — в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}$ (a 17.6957 (18) b 17.6957 (18) c 31.843 (3) Å, γ 120°, V 8635.35 Å³, Z 1, R 9.3%).

Литература:

- [1] Ерёмин А. В., Антонов В. Г., Панина Н. С., Беляев А. Н., Симанова С. А. *Рос. хим. ж.* (*Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева*), **ЛIII**, 135—140 (2009).
- [2] Ефименко И. А., Гисанов Х. И., Иванова Н. А., Локшин Б. В., Захаров А. А., Кузьмина Л. Г. *Координационная химия*, **26**, 117—124 (2000).

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ТЕТРАГАЛОГЕНОАУРАТ-АНИОНАМИ

Семитут Е. Ю.

аспирант, 2-й год
ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
semitut@niic.nsc.ru
к. х. н., Плюснин П. Е.

В последнее время все возрастает интерес к нанесенным золотосодержащим катализаторам, позволяющим осуществлять реакцию низкотемпературного окисления СО. Активным компонентом в таких катализаторах являются высокодисперсные частицы золота, которые легко укрупняются в процессе работы катализатора, что приводит к снижению активности. Введение платиновых металлов в катализатор с одной стороны позволяет

увеличить каталитическую активность за счет синергетического эффекта при образовании биметаллических частиц, а с другой \square препятствует их агломерации, что способствует улучшению стабильности таких частиц.

Перспективным подходом для получения наноразмерных биметаллических систем является термическое разложение двойных комплексных солей (ДКС). Состав ДКС может быть выражен общей формулой $[ML_x]_m [M'L'_y]_n A_z$, где M, M' — переходный металл, L, L' — нейтральный или заряженный лиганд, A — противоионы. Преимущества данного метода состоят в том, что металлы комплексообразователи уже перемешаны на молекулярном уровне, а состав биметаллической системы может быть строго задан уже на стадии синтеза ДКС [1, 2]. Термолиз таких соединений, нанесенных на носители, протекает при невысоких температурах, что позволяет получать мелкодисперсные биметаллические порошки твердых растворов на поверхности носителя.

Синтезированы и исследованы комплексом физико-химических методов двойные комплексные соли состава $[M(NH_3)_5Hal] [AuBr_4]_2 \cdot nH_2O$, $[M(NH_3)_5Hal] [AuCl_4]X \cdot nH_2O$, ($M = Rh, Ir$; $Hal = Cl, Br$; $X = Cl, NO_3$) $[Rh(NH_3)_4Cl_2]_2 [AuCl_4]Cl \cdot nH_2O$, $[Pt(NH_3)_5Cl]_2 [AuCl_4]Cl_5 \cdot 4H_2O$ и $[Pd(NH_3)_4] [AuBr_4]_2$. Установлены кристаллические структуры для всех соединений.

Изучены процессы термического разложения ДКС в различных газовых атмосферах (инертная, восстановительная, окислительная). Для $[M(NH_3)_5Hal] [AuBr_4]_2 \cdot nH_2O$ и $[Pt(NH_3)_5Cl]_2 [AuCl_4]Cl_5 \cdot 4H_2O$ методом синхронного термического анализа определены основные газообразные продукты термолиза и предложены схемы разложения в инертной атмосфере. Установлены закономерности влияния условий проведения термолиза (атмосфера, скорость нагрева, конечная температура термолиза) на состав и размер частиц металлических порошков \square конечных продуктов термолиза. Показана возможность получения мелкодисперсных порошков твердых растворов в системах **Ir-Au, Rh-Au, Pt-Au, Pd-Au при термолизе соответствующих ДКС.**

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11—03—00668) и Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 г.

Литература:

- [1] Корнев С. В., Венедиктов А. Б., Шубин Ю. В., Громилов С. А., Юсенко К. В. ЖСХ, **44**, № 1, 58—74, (2003)
- [2] Zadecenets A. V., Filatov E. Yu., Yusenko K. V., Shubin Yu. V., Korenev S. V., Baidina I. A. Inorg. Chim. Acta, **361**, 199—207, (2008)

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ФАЗ АУРИВИЛЛИУСА

Мышенков М. С.

Студент 5 курса.

Кафедра химической термодинамики и кинетики. СПбГУ.

Санкт-Петербург, Россия

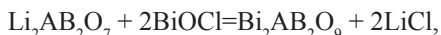
mishenkov_1987@mail.ru

Научный руководитель: к. х. н. Миссюль А. Б.

Фазы Ауривиллиуса — слоистые перовскитоподобные оксиды с общей формулой $[\text{Bi}_2\text{O}_2] [\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, структуру которых можно описать как чередование слоев со структурой перовскита и флюорита. Для них характерны сегнетоэлектрические и фотокаталитические свойства. Основным методом синтеза таких соединений является керамический. Получаемые по нему соединения синтезируются длительное время при высокой температуре и характеризуются довольно крупным размером частиц. Методы катионного замещения, соосаждения, синтеза в расплаве солей (MSS), золь-гель синтез — наиболее перспективные методы, альтернативные традиционному керамическому методу синтеза. Данные методики обладают следующими преимуществами: более низкой температурой синтеза и меньшим размером получаемых частиц. Методы мягкой химии позволяют получить частицы вещества размерами от 200 нм и менее, что обуславливает более высокую фотокаталитическую активность образцов полученных по этим методикам. В качестве объекта исследования были взяты следующие соединения $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$, как хорошо изученное соединение, на котором и отработывались методики, и $\text{Bi}_2\text{PbNb}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{NdNbTiO}_9$, являющиеся перспективными фотокатализаторами.

В методе соосаждения относительно пассивные оксиды, взятые в стехиометрическом количестве, растворяются в некотором количестве концентрированной кислоты и осаждаются в форме гидроксидов аммиаком. Более высокая химическая активность прекурсора приводит к изменению механизма формирования фазы, снижению температуры и времени синтеза.

Метод катионного замещения позволяет синтезировать вещества, которые не получается или трудно синтезировать прямым керамическим методом. Вначале синтезируется литийсодержащая фаза Раддлесдена-Поппера состава $\text{Li}_2\text{AB}_2\text{O}_7$ (A- Sr, Nd, B- Nb, Ta, Ti), в которой проводится его замещение на катион BiO^+ по реакции:



в результате которой получается целевое соединение $\text{Bi}_2\text{AB}_2\text{O}_9$,

Синтез по MSS-методу проводится в эвтектической смеси солей, что позволяет снизить температуру и, за счет изменения времени синтеза, контролировать размер получаемых частиц. Получаемые частицы обладают высокой кристалличностью и образуют тонкие пластинки, так как растут преимущественно вдоль одного направления.

Золь-гель метод, который получил широкое развитие в течение последних десятилетий, включает в себя формирование металлооксополимерных цепей — золя или геля из растворимых полигидроксикомплексов, образовавшихся в результате гидролиза металлоорганических комплексных или неорганических соединений. Образующиеся гидратированные оксиды чрезвычайно химически активны.

Описанными выше методиками были синтезированы $\text{Bi}_2\text{PbNb}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{NdNbTiO}_9$, $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ и исследовано влияние на фотокаталитическую активность выбранного метода синтеза целевого соединения. Показано, что соединения, синтезированные по методикам мягкой химии, показывают более высокую фотокаталитическую активность в модельной реакции разложения красителя метилового оранжевого под действием ультрафиолетового излучения.

Данная работа выполнена при поддержке ФЦП «Кадры» (Государственный контракт П958) и исследовательского гранта СПбГУ (рег. № 12.0.105.2010 (01201052803)).

РЕАКЦИИ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ЦИАНОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ С ЦИАНИДОМ МЕДИ (I)

Ермолаев А. В.

аспирант 2 года обучения

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,

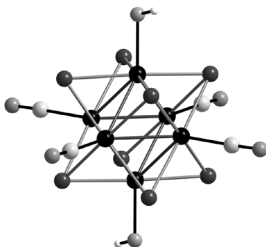
Новосибирск, Россия

erandrey@yandex.ru

д-р хим. наук, Миронов Ю. В.

Последние десятилетия интенсивно исследуются октаэдрические кластерные комплексы рения состава $\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}\text{L}_6$, где $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{L} = \text{Hal}^-, \text{PR}_3, \text{CN}^-$ и др. Такие 24-электронные кластерные комплексы обладают интересными физико-химическими свойствами: люминесцентными, окислительно-восстановительными. Бурное развитие химии кластерных

соединений рения привело к открытию реакций замещения L на другие лиганды, в том числе органические. В рамках данной работы были синтезированы полимерные соединения состава $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$, которые получали реакцией стехиометрических количеств Re, Q и Br_2 при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ в запаянной ампуле. Реакцией полученных полимерных халькогалогенидов $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ с расплавом KOH при температурах $220\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе были получены октаэдрические кластерные халькогидроксиокомплексы рения. [1] Исходя из халькогидроксиокомплексов синтезировали соединения, включающие кластерные анионы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_n(\text{OH})_{6-n}]^{4-}$ ($n = 2, 4$) с двумя типами терминальных лигандов — OH^- и CN^- . Для получения таких комплексов предложен простой и удобный метод, заключающийся во взаимодействии $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с KCN в воде. Цианидный анион в полученных соединениях может выступать в качестве бидентатно-мостикового лиганда, координируясь через атом углерода атомом рения, через атом азота — другим атомом металла с образованием координационных полимерных соединений различной размерности. Одним из методов влияния на формирование структуры подобных сложных соединений является блокирование координационных мест катиона металла путем введения в систему лигандов, способных конкурировать с атомами азота цианидных лигандов кластерных анионов. В условиях гидротермального синтеза с участием CuCN получены полимерные каркасные соединения. Катион меди находится в треугольной координации. В случае добавления в систему аммиака образуются цепочечные структуры, в которых одно из трех координационных мест занимают молекулы аммиака. Присутствие этилендиамина способствует кристаллизации молекулярных соединений состава $[(\text{Cu}(\text{en})_2\text{CN})\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]\}]$, где Q = S, Se. **В докладе будут представлены детали синтеза, строение и свойства новых соединений, полученных на основе октаэдрических кластерных халькоцианогидроксиокомплексов рения.**



Литература:

- [1] Yarovoi S. S., Mironov Y. V., Naumov D. Y. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3945—3949, (2005)

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СРЕДА, 20 АПРЕЛЯ

ХИМИЯ НИТРИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ БЛАГОРОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Чернышев А. Н.

студент, 2 курс магистратуры

Кафедра аналитической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Alex_Dark@list.ru

к. х. н. доц. Бокач Н. А.

Было изучено взаимодействие *орто*- *мета*- и *пара*-нитроанилинов $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, а также ацетоноксида с пропонионитрильными комплексами Pt^{IV} и Au^{III} . Была установлена возможность сочетания таких слабых нуклеофилов, как изомерные нитроанилины, с нитрилом, активированным координацией к металлоцентру, протекающего с образованием амидиновых комплексов. Еще одним продуктом реакции являются нитроанилиновые комплексы (Схема 1). Необходимо отметить, что взаимодействие свободного, некоординированного нитрила с изомерными нитроанилинами не наблюдается при 20—25 °С.

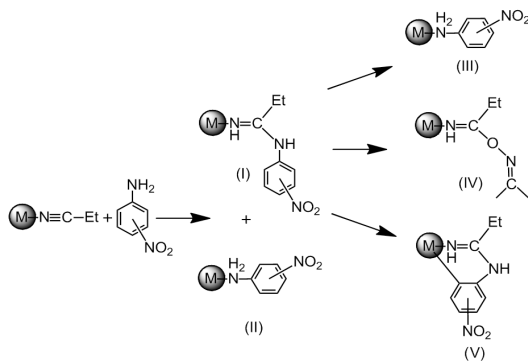


Схема 1

Было показано различие в реакционной способности нитрильных комплексов золота и платины, а также в реакционной способности изомерных нитроанилинов. Были изучены ранее неизвестные свойства амидиновых производных платины. В частности было установлено, что соединение **I** нестабильно и подвергается элиминированию нитрила с образованием комплекса **III**. Также была подтверждена лабильность связи C–N амидинового лиганда. В частности, последний вступает в реакцию с ацетоноксимом, в ходе которой наблюдается замещение нитроанилина на оксим (комплекс **IV**). Кроме того было показано, что соединение **I** вступает в реакцию циклометаллирования с образованием шестичленного металлоцикла **V**, причём как примеры образования таких металлоциклов, так и сами реакции циклометаллирования на Pt^{IV} ранее не наблюдались.

Все полученные соединения были охарактеризованы при помощи комплекса физико-химических методов анализа (элементный анализ, ESI[±]-масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, ЯМР ¹H, ¹³C {¹H}), а их структура в твёрдой фазе была исследована при помощи метода рентгеноструктурного анализа.

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА МЕДИ (II) С АМИНОКИСЛОТАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Базанова М. А.

Студент, 3 курс

Кафедра неорганической и аналитической химии,

биолого-химический факультет

ИвГУ, Иваново, Россия

ругeu@mail.ru

к. х. н., доц. Пырзу Д. Ф.

Реакции образования смешаннолигандных комплексов с участием этилендиаминтетраацетатов металлов представляют интерес по причине уникальной способности ЭДТА к поливариантной координации и сопровождающего эти реакции изменения дентатности хелатного лиганда. Ранее была изучена устойчивость смешаннолигандных комплексов этилендиаминтетраацетата Cu (II) с различными моно- и диаминами лигандами. Большое сродство катиона Cu (II) к донорным атомам N делает аминокислоты с дополнительными донорными группами (His, Lys, Arg, Cys, Met и др.) перспективными объектами данного исследования. Это имеет большое значе-

ние при рассмотрении вопроса о транспорте меди в организме человека, а также при выведении избытка меди, оказывающего токсическое действие на организм, посредством хелатотерапии. В связи с этим представляет интерес изучение систем $\text{Cu}^{2+} - \text{Edta}^{4-} - \text{аминокислота}$, дипептид в водном растворе с целью определения дентатности и типов координации лигандов в смешанном комплексе.

В ходе работы была проведена серия **pH-потенциометрических титрований** растворов ($\text{Na}_2\text{CuEdta} + \text{HL} \cdot \text{HCl}$) ($L = \text{His, Lys}$) раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0,5 (KNO_3) при соотношениях $\text{CuEdta}: L = 2:1, 1:1$. ЭДС цепи с переносом, включающей стеклянный и хлорсеребрянный электроды, измеряли компенсационным методом. Обработку экспериментальных данных pH-метрических измерений проводили по программе PHMETR [1], основанной на минимизации функции правдоподобия $F = \sum (p_c H_{\text{экс.}} - p_c H_{\text{расч.}})^2$, где $p_c H = -\lg [\text{H}^+]$ — экспериментальные и рассчитанные по модели величины соответственно. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигается только при учете образования наряду с CuEdtaL (заряды опущены) смешанного комплекса состава CuEdtaHL , а также биядерной частицы состава $(\text{CuEdta})_2L$. Измерения тепловых эффектов проводили на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термистерным датчиком температуры. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT [1].

Полученные данные позволяют предположить наиболее вероятный тип координации аминокислотного остатка в смешанных комплексах CuEdtaL и CuEdtaHL . **В случае соотношения $\text{CuEdta}: L = 2:1$ доминирующей комплексной частицей являлся биядерный комплекс состава $(\text{CuEdta})_2L$, в котором аминокислота, по всей видимости, выступает в качестве мостика, связывая координационные сферы двух этилендиаминтетраацетатов Cu (II).**

Литература:

- [1] В. А. Бородин, В. П. Васильев, Е. В. Козловский. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск.: Наука, 1985. С. 219

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ ПС Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА.

Давидьян А. Г.

Студентка 5 курса.

Кафедра общей и неорганической химии. Химический факультет. СПбГУ. Санкт-Петербург. Россия.

Gdavidian@yandex.ru

Проф. д. х. н. Хрипун М. К., с. н. с. к. х. н. Мюнд Л. А.

В нашей лаборатории развиты новые модельные представления о структуре водных растворов электролитов. Они базируются на предположении о том, что, эвтектическая концентрация на политерме растворимости делит концентрационный интервал на две различные области: область разбавленных растворов — доэвтектическая и область концентрированных — постэвтектическая. Границей между ними служит концентрация, которую называют эвтектической. В области доэвтектических концентраций из раствора кристаллизуется вода. Этот компонент доминирует и задает структуру раствора. В постэвтектической области вода теряет свою функцию растворителя, становится, с одной стороны, растворенным веществом, с другой — составной частью микрообразований (суботактических групп (СГ)). Существуют особые точки — перетектики, которые делят зону концентрированного раствора на области доминирования структур соответствующих кристаллогидратов. Эти представления были развиты на примере хлоридов и перхлоратов II группы ПС [1].

В нашей работе данные модельные представления используются для растворов солей III группы ПС. Обращение к солям металлов III группы представляется интересным в связи с более сильным взаимодействием трехзарядных катионов с молекулами воды. Выбор перхлорат аниона связан с его слабыми комплексообразующими, электрондонорными и протонакцепторными свойствами. Для сравнения обсуждаются системы с сульфатным, хлоридным и нитратным анионами. Исследованы водные растворы солей $M(\text{ClO}_4)_3$ (где $M = \text{Al}^{+3}, \text{Ga}^{+3}, \text{In}^{+3}, \text{Sc}^{+3}, \text{Y}^{+3}, \text{La}^{+3}$) и GaX_3 (где $X = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-$).

Структурные переходы в водных растворах солей металлов III группы охарактеризованы по политермам растворимости (криоскопический метод). Изменялись температуры замерзания растворов при различных концентрациях от 0,1 М до насыщенных. Определены эвтектические концентрации (m_3) и зависимость значений m_3 от природы катиона. Установлено соответствие m_3 инверсионным концентрациям (m_3), полученным из вискозиметрии.

Состояние воды в различных концентрационных зонах растворов изучено по ИК-спектрам в области обертона валентных колебаний ОН воды ($\nu_{\text{ОН}}^{02}$ (H_2O)). При интерпретации спектральных данных использовался статистический подход. Установлена зависимость формы контура от природы катиона, аниона и концентрации раствора.

Состояние ближайшего окружения катиона охарактеризовано по КР-спектрам растворов нитратов и перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия, иттрия, лантана в области проявления $\text{M}^{3+}\text{-OH}_2$ колебаний аквакомплексов (ν_1) в растворах постэвтектического состава. Установлены частоты максимумов полосы полносимметричного валентного колебания $\text{M}^{3+}\text{-OH}_2$ соответствующих аквакомплексов.

На основе обобщения собственных и литературных данных проведен анализ факторов, определяющих положение ν_1 . С использованием результатов [2] рассчитаны симметризованные силовые постоянные F^s класса A_g — как количественная мера взаимодействия катион-вода.

Полученная информация о кристаллической структуре изоморфных девятиводных кристаллогидратов перхлоратов металлов III группы ПС (алюминия, галлия, скандия, иттрия) является актуальной в связи с развитием представлений о структуре концентрированных водных растворов электролитов.

Сопоставление результатов рентгеноструктурного анализа твердого кристаллогидрата и данных по рассеянию рентгеновских лучей в растворах (на примере перхлората алюминия) позволило установить соответствие состава элементарной ячейки с составом синдиотактической группы, доминирующей в растворе постэвтектической концентрации.

Литература:

- [1] Хрипун М. К. *Растворы — электролитные системы. Межвузовский сборник научных трудов*, 16—19 (1988).
- [2] Глебовский Д. Н., Мюнд Л. А. *Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Изд-во Ленингр. ун-та*, **2**, 136—156 (1978).

ФОРМИРОВАНИЕ ПРЕКУРСОРОВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Викулова М. А., Ковалева Д. С.

студенты, 3 курс

Кафедра экологии, факультет экологии и сервиса

ГОУ ВПО СГТУ, Саратов, Россия

Masjanja2102@mail.ru

д. х. н., проф. Гороховский А. В.

к. х. н., доцент Третьяченко Е. В.

Титанаты калия представляют собой новый вид функциональных материалов, используемых в различных направлениях техники. Общая химическая формула данной группы соединений может быть представлена как $K_2O \cdot nTiO_2$. Кристаллы титанатов калия представляют собой нановолокна или частицы чешуйчатой формы размер плоскости субмикронного диапазона (200...800 нм) и наноразмерную толщину (20...60 нм). Слои ПТК сформированы титан-кислородными октаэдрами, в пространстве между которыми расположены ионы калия. Чешуйчатые кристаллы ПТК обладают высокой способностью к интеркаляции.

Целью настоящей работы было изучение возможности интеркаляции ионов переходных металлов (Cu (II), Fe (III), Zn (II), Ni (II), Co (II), Cr (III)) в структуру полититанатов калия из водных растворов солей этих металлов.

Изучение сорбционной способности полититанатов калия показали, что кривая изотермы, построенная в координатах модели Лэнгмюра имеет нелинейный характер, что свидетельствует о неприменимости модели адсорбции на энергетически однородной поверхности к исследуемому случаю. В то же время, изотерма адсорбции в координатах модели Фрейндлиха имеет линейный характер.

Результаты исследований кинетики процесса сорбции свидетельствуют о том, что независимо от природы катиона понижение содержание ионов металла в водном растворе после взаимодействия с базовым полититанатом калия происходит в течение 0,5—1 часа, а после взаимодействия с протонированным полититанатом калия в течение более длительного времени 3—6 часов.

Суспензия базового полититаната калия имеет рН порядка 11—12. После добавления раствора соли переходного металла рН суспензии уменьшается в зависимости от природы металла и количества добавленной соли.

Снижение концентрации ионов переходных металлов в растворе может быть связано не только с процессами адсорбции ионов Me^{n+} , но и с образованием ионов $MeOH^{(n-1)+}$, механизм взаимодействия которых с частицами полититаната калия может быть иным, а также гидроксидов переходных металлов, выпадающих в осадок. Следует отметить, что в случае использования протонированного полититаната калия зависимость величины адсорбции от значения водородного показателя — менее выражена и при $pH=4$ имеет стабильное значение.

Предельная емкость базового полититаната калия при ионообменной адсорбции ионов переходных металлов составляет от 19,1 масс. % при контакте с раствором сульфата цинка до 6,6 масс. % при контакте с раствором сульфата кобальта и железа (II). Однако, предельная емкость протонированного полититаната калия при ионообменной сорбции гораздо ниже и составляет от 2,9 масс. % при контакте с раствором сульфата никеля до 8,8 масс. % при контакте с раствором сульфата железа (III).

Исследование фазового состава продуктов взаимодействия полититаната калия обработанных водными растворами солей переходных металлов показало, что все исследованные варианты интеркалятов можно классифицировать как рентгеноаморфные вещества или вещества с очень высокой степенью аморфности. Рентгеновские дифрактограммы полититаната калия, интеркалированного переходными металлами, слабо отличаются от дифрактограммы исходного ПТК. Следует также отметить, что у интеркалированных образцов полититаната калия проявляется достаточно хорошо выраженный пик при малых углах 2Θ ($9,8^\circ$), свидетельствующий о том, что межслойное расстояние в слоистой структуре полититаната калия после интеркаляции приобретает более четко фиксированную величину

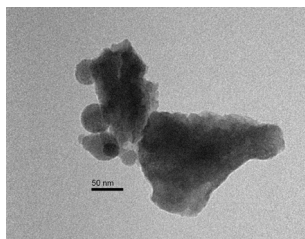


Рис. 1. Электронные фотографии (ТЕМ) частиц полититаната калия, интеркалированного ионами Ni^{2+}

Продукты, полученные после обработки полититанатов калия водными растворами солей переходных металлов, являются промежуточными про-

дуктами (материалами — прекурсорами) для последующего синтеза производных диоксида титана, предназначенных для формирования различных вариантов структур с повышенной каталитической активностью.

НОВЫЕ ГЕТЕРОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ (II) И ПИРАЗОЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОКСИЛОВ

Костина Э. Т.

студентка, 5 курс

кафедра неорганической химии, факультет естественных наук

НГУ, Новосибирск, Россия

e-mail: elyakostina@gmail.com

Научный руководитель — канд. хим. наук С. В. Фокин

В настоящее время дизайн молекулярных магнетиков на основе координационных соединений является активно развивающимся научным направлением, в рамках которого был обнаружен новый класс соединений — «дышащих» кристаллов. Эти объекты представляют собой полимерно-цепочечные комплексы гексафторацетилацетоната меди (II) и пиразолилзамещенных нитронилнитроксидов (L^R) (рис. 1). Их особенностью является обратимость структурных фазовых переходов при изменении температуры, сопровождаемых магнитными аномалиями. Ранее было продемонстрировано, что варьирование алкильного заместителя в первом положении пиразольного цикла L^R существенно и непредсказуемо сказывается на строении и магнитных свойствах получающихся соединений [1].

В результате проведенного исследования были синтезированы новые радикалы, имеющие дополнительные заместители, получены комплексы и изучены их магнитные и структурные характеристики.

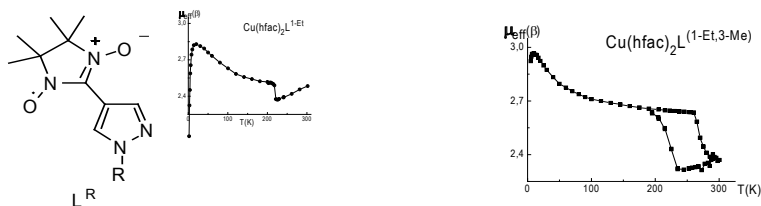


Рис. 1. Нитронилнитроксильный радикал L^R ; зависимости $\mu_{eff}(T)$ для полимерно-цепочечных комплексов с лигандами L^{1-Et} и $L^{1-Et,3-Me}$.

Литература:

- [1] Овчаренко В. И., Марюнина К. Ю., Фокин С. В., Третьяков Е. В., Романенко Г. В., Икорский В. Н. *Известия Академии Наук. Серия химическая*, **11**, 2304—2325 (2004)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09—03—00091), программы РАН и СО РАН, ГК №П2439

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ЛИГАНДАМИ СУЛЬФАМИДНОГО ТИПА

Крачко Т. В.

студентка, 4 курс

кафедра неорганической химии, химический факультет

КНУ им. Т. Шевченко, Киев, Украина

t.krachko@yandex.ru

доктор химических наук, профессор Амирханов В. М.

Интерес к изучению фотофизических свойств комплексов лантаноидов постоянно возрастает, что обусловлено возможностью их практического применения. Наиболее значимым свойством, наверное, следует признать высокоэффективную 4*f*-люминесценцию, часто реализующуюся в β — дикетонатных комплексах лантаноидов. Изменения в структуре лигандов и в молекулярной структуре комплексов Ln (III) на их основе могут существенно влиять на фото- и электролюминесцентные свойства. С этой точки зрения, изучение новых координационных соединений лантаноидов со структурными аналогами β — дикетонов представляется весьма актуальным.

В рамках представленной работы были синтезированы фосфазолиганды арилсульфамидного типа (SAPh) общей формулы ArSO₂NHPO (R¹)₂: L¹ = {*p*-CH₃ (C₆H₄)SO₂NHP (O) (OCH₃)₂} и L² = {*p*-NO₂ (C₆H₄)SO₂NHP (O) (OCH₃)₂}; на их основе получены *тетракисы* — комплексы Na [Ln (L¹)₄] (Ln = La-Lu (кроме Pm)) и Ag [Ln (L¹)₄] (Ln = Eu, Tb). Координационные соединения охарактеризованы с помощью ИК-, электронной и ЯМР- (¹H, ³¹P) спектроскопии, элементного и рентгенофазового анализа. Соединения NaL¹, CsL¹, Na [La (L¹)₄], HL² и Na [Yb (L²)₄] исследованы методом РСТА. Для соединений европия и тербия записаны спектры люминесценции и возбуждения люминесценции. Интенсивная эмиссия данных соединений позволяет предположить возможность трансфера энергии с триплетного уровня лиганда на метастабильный возбужденный электронный уровень иона лантаноида.

Показано влияние внешнесферного катиона и донорных свойств лигандов (вследствие изменения заместителей при SO_2 -группе) на спектральные характеристики серии комплексов лантаноидов.

Координационно ненасыщенные *tris* — комплексы РЗЭ с одной стороны и комплексы 3d-металлов с основаниями Шиффа с другой являются подходящими объектами для синтеза гетероядерных координационных соединений. Нами получены комплексы $[\text{M}(\text{Vanmen})\text{LnL}^1]^{2+}$ и $[\text{M}(\text{Vanpen})\text{LnL}^1]^{2+}$, где $\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$; $\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$; H_2Vanmen H_2Vanpen — основания Шиффа.

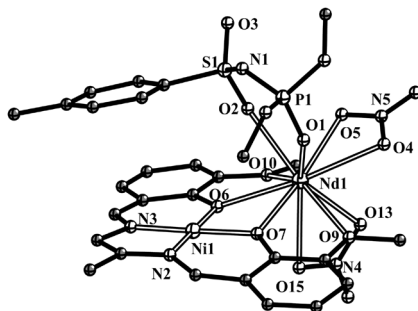
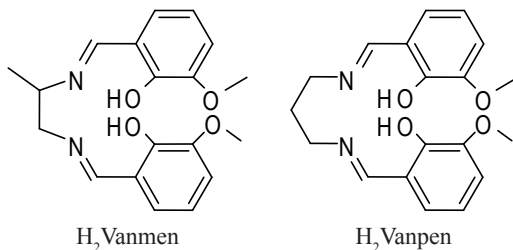


Рис. °1 Молекулярное строение $[\text{Ni}(\text{Vanmen})\text{Nd}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$
(на рисунке не показаны атомы водорода)

Комплекс $[\text{Ni}(\text{Vanmen})\text{Nd}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$ состоит из гетеробиметалло-содержащих молекул, в которых координационную сферу иона неодима в $[\text{Nd}(\text{L}^1)(\text{NO}_3)_2]$ достраивает нейтральная молекула $[\text{Ni}(\text{Vanmen})]$, которую можно рассматривать как дополнительный металлолиганд. К центральному атому Nd^{+3} координированны десять атомов кислорода, четыре из которых

принадлежат комплексу [Ni (Vanmen)] (2 O фенольных групп выполняют мостиговую функцию), два — депротонированному SPh-лиганду и четыре — бидентатно координированным нитрат-ионам. Лиганд координируется классическим (O, O')-хелатным способом. Полученные гетеробиметалльные комплексы могут найти практическое применение в качестве магнитных, люминесцентных, нелинейно-оптических материалов (в видимой и ИК-области).

РАЗРАБОТКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИВЫХ СИСТЕМ

Канунов А. Е., Горшкова Е. Н., Михеева Э. Р.

аспиранты первого года обучения
кафедра химии твердого тела химического факультета
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
e-mail: antkan@mail.ru

Научный руководитель: д. х. н., профессор Орлова А. И.

Настоящая работа посвящена разработке биосовместимых наноструктурированных люминесцентных материалов на основе каркасных ортофосфатов семейства $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NЗР) для оптического биоимиджинга и исследованию их свойств. Благодаря возможности изоморфных замещений (изо- и гетеровалентных) в различных позициях структуры группа NЗР-фосфатов чрезвычайно широка. Они привлекают внимание благодаря разнообразию свойств и уникальной возможности их изменения и оптимизации.

Представленная работа включала несколько этапов: обоснование выбора и синтез фосфатов с ожидаемой структурой NЗР с примесями лантаноидов; изучение фазового состава, микроструктуры, оптических свойств, жизнеспособности нейтрофильных гранулоцитов в присутствии фосфата кальция-дициркония с целью оценки токсичности.

Для исследования выбран фосфат с NЗР структурой, содержащий кальций и активные компоненты свечения Er^{3+} и Yb^{3+} : $\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$: Er/Yb при различных суммарных концентрациях лантаноидов.

В работе использовали методы исследования: рентгенофазовый анализ (рентгеновский дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000, CuK_α фильтрованное излучение, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), атомно-силовая микроскопия (микроскоп SOLVER Pro™, NT-MDT, Россия), флуоресцентная микроскопия (микроскоп Olympus IX71).

Фосфаты в виде порошков были получены осаждением из водных растворов солей металлов (золь-гель процесс) с применением различных вариантов методики. Во всех опытах использовали в качестве высаливателя этиловый спирт, перемешивание суспензии в процессе осаждения выполняли при $T = 0, 20, 80$ °С, также использовали ультразвуковое диспергирование. Последующие стадии термической обработки выполняли при $T = 600, 800$ °С с использованием тщательного диспергирования образцов в агатовой ступке между стадиями нагревания, либо в его отсутствие.

Для порошков установлено образование целевых фаз, определены параметры элементарных ячеек (пр. гр. $R\bar{3}$).

В зависимости от условий приготовления минимальный размер частиц в пределах $r = 50$ — 55 нм был достигнут при $T = 0, 20$ °С на стадии осаждения, в т. ч. в присутствии ультразвукового перемешивания, и в отсутствие диспергирования на стадиях нагревания.

Фотолюминесценция образцов измерялась при комнатной температуре в диапазоне длин волн $1,40$ — $1,65$ мкм. Для фосфатов при возбуждении лазерным источником $\lambda = 488$ нм наблюдалась эмиссия в области $1,54$ мкм. Интенсивность фотолюминесценции увеличивается с увеличением концентрации $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Образцы с лучшими составами по фазовой чистоте и микроструктуре ($r = 50$ нм), полученные в более простых технологических режимах (температура перемешивания при осаждении 20 °С, отсутствие диспергирования на стадиях термической обработки), испытывали в системах с нейтрофильными гранулоцитами с целью выявления возможной токсичности полученных фосфатов. Готовили общую суспензию специально полученных клеток нейтрофилов ($2 \cdot 10^6$ клеток/мл) и порошков фосфата (10^{-4} мг/л), термостатировали при 37 °С в течение 30 мин, добавляли раствор пропидиума йодида (PI) ($5 \cdot 10^{-5}$ мг/мл) для окраски клеток. Нейтрофилы, флуоресцирующие за счет комплекса ДНК-PI, считались погибшими. Возбуждение флуоресценции осуществляли галогенной лампой (100 Вт), флуоресценцию фиксировали с использованием светофильтра U-MNG2 на флуоресцентном микроскопе.

Снижения жизнеспособности нейтрофилов при контакте с суспензией кальцийфосфатных нанопорошков не установлено.

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА СО СТРУКТУРАМИ АНАТАЗА И НОВОЙ МОДИФИКАЦИИ η -TiO₂

Оболенская Л. Н.

студентка, 3 курс

Естественно-научный факультет

Факультет химии и технологии редких элементов

и материалов электронной техники

Кафедра «Неорганическая химия»

Кафедра «Физика и химия твердого тела»

МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: galkuz@mitht.ru, e.savinkina@mail.ru

Д. х. н., проф. Кузьмичева Г. М., д. х. н., проф. Савинкина Е. В.

Наноразмерные модификации TiO₂ имеют уникальные физико-химические свойства, причем наиболее перспективно применение в фотокатализе, что обусловлено высокой эффективностью окисления любых органических соединений. В большинстве случаев используется модификация со структурой анатаза, однако наноразмерный η -TiO₂, согласно [1], по поверхностным свойствам значительно превосходит анатаз. Управляющими характеристиками в фотокатализе являются состав образцов, вид модификации, размер наночастиц и кристаллитов, удельная поверхность, размер и объем пор. Эти характеристики, в свою очередь, существенно зависят от метода и условий получения, но к настоящему моменту нет надежных корреляций, связывающих предысторию образцов и фотокаталитическую активность с их функциональными характеристиками.

Цель данной работы — получение сульфатным методом образцов диоксида титана с наноразмерными модификациями η -TiO₂ и анатаза, изучение и сравнение их фотокаталитических свойств.

Синтез образцов основан на сульфатном методе: прекурсоры TiOSO₄·xH₂SO₄·yH₂O (I) и TiOSO₄·2H₂O (II) смешивали с водой, нагревали при перемешивании, выдерживали при температуре ниже температуры кипения, осаждали коагулянтном с последующим фильтрованием, промыванием и высушиванием осадка [2].

Образцы изучены методом рентгенографии (дифрактометры: HZG-4 с Ni — фильтром и ДРОН-3 с графитовым плоским монохроматором; CuKa пошаговый режим с вращением). Размеры частиц (L, область коге-

рентного рассеяния) рассчитаны по формуле Шеррера: $L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$, где λ

длина волны, 2θ $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ – физическая ширина пика для изучаемой фазы, B – интегральная ширина пика, $b \sim 0.14^\circ$

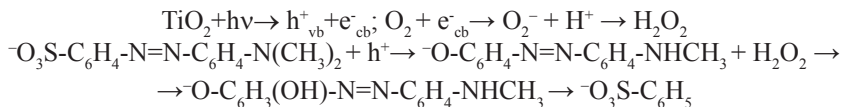
Нами установлено, что величина практического выхода образцов с η -TiO₂ и анатазом (величина w , %) зависит от начальной концентрации прекурсора (обратно пропорционально), температуры процесса и количества добавляемого коагулянта (прямо пропорционально), кристаллохимических свойств катионной части коагулянта (прямо пропорционально размеру катиона и обратно пропорционально его степени гидратированности). Варьированием условиями получения достигнута величина $w = 95 \pm 2\%$ для образцов с η -TiO₂ и анатазом.

Образцы с разными модификациями по-разному ведут себя при отжиге: отжиг образцов с η -TiO₂ в течение одного часа при $t = 200^\circ$ приводит к исчезновению данной фазы и появлению аморфного анатаза, а в образцах с анатазом при тех же условиях наблюдается лишь уменьшение размера кристаллитов. Отжиг при $t = 650^\circ$ в течение 1 часа в обоих случаях приводит к образованию кристаллической метастабильной фазы со структурой анатаза, которая при увеличении длительности отжига переходит в стабильную фазу со структурой рутила.

Установлено, что размер кристаллитов в образцах с анатазом и η — TiO₂ зависит от продолжительности и температуры синтеза (прямо пропорционально), исходной концентрации прекурсора (обратно пропорционально). Образцы с η -TiO₂ характеризуются меньшими, чем у образцов с анатазом, размерами кристаллитов ($L = 3-6$ нм для η -TiO₂ и $L = 5-17$ нм для анатаза). Величина удельной поверхности ($S \sim 10 \sim 170$ м²/г для анатаза) и объём пор ($V \sim 0.02$ см³/г для η -TiO₂ и $V \sim 0.10$ см³/г для анатаза), определенные по низкотемпературной сорбции азота методом БЭТ, также оказались разными.

Фотокаталитические свойства образцов исследовались на модельной реакции разложения индикатора метилового оранжевого (4,4-диметиламинофенилдиазо)бензолсульфоната натрия - NaO₃S-C₆H₄-N=N-C₆H₄-N(CH₃)₂, MeO) в водном растворе (исходная концентрация - $c_0 = 1.04$ ммоль/л, c – текущая концентрация в момент облучения τ), при массовом содержании TiO₂ - $m = 0.1$ г/л; pH ≤ 3. Облучение смеси (объём - $V_s = 50$ мл) проводилось при постоянном перемешивании с использованием облучателя Электроника УФО-В-4 в диапазоне длин волн $\lambda = 250 \div 400$ нм ($E = 3.11 \div 4.97$ эВ). Контроль концентрации MeO осуществлялся по интенсивности полосы поглощения при $\lambda_s = 490-510$ нм спектрофотометром Аквилон СФ 103.

Можно предположить, что фотохимическое окисление MeO происходит по той же схеме, что и в [3]:



В нашем случае образование $^-\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$, т. е. разрушение связи $-\text{N}=\text{N}-$, подтверждается полным обесцвечиванием раствора через 1÷1.5 часа облучения.

Из зависимостей относительного изменения концентрации MeO (c/c_0) (рис. а) и этой же величины в спрямляющих полулогарифмических коор-

динатах ($-\ln \frac{c}{c_0}$) (рис. б) от времени облучения (τ) следует, что на начальном этапе реакция может быть описана кинетическим уравнением первого порядка. Это также подтверждается величиной достоверности

проксимации (R^2) зависимости $-\ln \frac{c}{c_0}(\tau)$, хотя она для образцов с анатазом несколько больше ($R^2=0.996 \div 0.999$) по сравнению с $\eta\text{-TiO}_2$ ($R^2=0.910 \div 0.990$). При этом линейная зависимость устанавливалась не сразу, а после некоторого индукционного периода — τ_0 (время от начала процесса до начала интенсивного обесцвечивания MeO), который для образцов с анатазом был пренебрежимо малым по сравнению с образцами с $\eta\text{-TiO}_2$ (рис. б). Из рис. а видно, что время облучения уменьшается с увеличением исходной концентрации MeO .

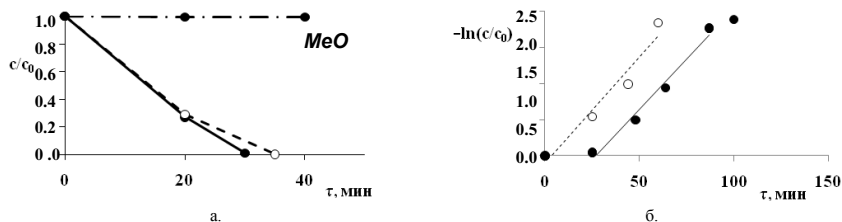


Рис. Зависимости от времени облучения (τ) с метиловым оранжевым — MeO в присутствии образцов с $\eta\text{-TiO}_2$ (сплошная линия) и анатазом (пунктирная линия) относительного изменения концентрации ($c/c_0 - \ln \frac{c}{c_0} - \ln \frac{c}{c_0}$) (сплошная линия:

$c_0=1.04$ моль/л, пунктирная линия- $c_0=0.52$ моль/л) (а) и относительного изменения концентрации в спрямляющих координатах ($-\ln \frac{c}{c_0}$) (б).

Установлено, что фотокаталитические свойства образцов (константа

скорости реакции разложения MeO — величина k , которая в случае реакции первого порядка определяется как тангенс угла наклона прямой, описывающей зависимость $-\ln \frac{c}{c_0}(\tau)$, к оси абсцисс, время полного разложения — τ_D , длительность индукционного периода — τ_0 с разными модификациями TiO_2 различны. В ходе основной стадии реакции разложения MeO в присутствии образцов с $\eta\text{-TiO}_2$ величина k (а значит, и фотокаталитическая активность) больше, однако время полного разложения больше из-за большого индукционного периода (таблица). При этом уменьшение размера кристаллитов приводит к увеличению величины k вне зависимости от модификации, а величина удельной поверхности не оказывает влияния на фотокаталитическую активность.

Таблица

Сравнение фотокаталитической активности

Характеристика	$\eta\text{-TiO}_2$ ($L=3.5$ нм, $S=15$ м ² /г)	Анализ ($L=8$ нм, $S=170$ м ² /г)	Degussa P25 ($L=20\text{--}30$ нм, $S=50$ м ² /г) [4]
Константа скорости реакции разложения MeO : k , мин ⁻¹	0,053	0,045	0,020
Время полного разложения MeO : τ_D , мин	110	60	180
Длительность индукционного периода: τ_0 , мин	25	нет	60

Как видно из таблицы, фотокаталитическая активность наших образцов в реакции окисления метиленового оранжевого под действием УФ-излучения при сопоставимых условиях процесса (одинаковые исходная концентрация MeO , массовое содержание TiO_2 в реакционной смеси, ее объем и значения pH) выше, чем у промышленных фотокатализаторов Degussa P25 (смесь анатаза с рутилом в соотношении 75:25).

Литература:

- [1] Dadachov M. Novel titanium dioxide, process of making and method of using same. US 2006/0171877.
- [2] Е. В. Савинкина, Г. М. Кузьмичева, Н. Ю. Табачкова, Л. Н. Оболенская, П. А. Демина, А. Г. Яковенко Неорганические материалы, Т. 47 (№ 5) (2011)
- [3] Lai Y.-K., Huang J.-Y., Zhanga F.-H., Subramaniamb V.-P., Tangb Y. X., Gongb D. G., Sundarb L., Suna L., Chenb Z., Lin C. J. J. Hazardous Materials, V. 184 (№ 1—3), P. 855—863 (2010)
- [4] Rashed M. N., El-Amin A. A. Int. J. Physical Sciences. V 2. (№ 3). P. 073—081 (2007).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СМЕШАННООКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Боборико Н. Е.

студент магистратуры

кафедры неорганической химии, химический факультет

БГУ, Минск, Беларусь

natchem@tut.by

к. х. н., Мычко Д. И.

Твердотельные химические газовые сенсоры на основе оксидных структур являются перспективными устройствами для контроля дозрывных концентраций горючих газов (H_2 , CH_4 , CO , NH_3 и др.) в атмосфере рабочей зоны предприятий химической и нефтехимической промышленности. Основными преимуществами таких устройств являются небольшой размер, низкая цена, надежность функционирования. Более того, варьирование материала газочувствительных слоев химических сенсоров позволяет изменять и контролировать чувствительность и селективность сенсоров по отношению к определенному газу.

Целью данной работы было создание селективного к водороду в метано-водородо-воздушной среде химического газового сенсора, чувствительный элемент которого представляет собой гетерофазный композит на основе легированного диоксида титана, и выявление корреляций между газочувствительными свойствами сформированного сенсора и структурными особенностями используемого газочувствительного материала.

Изучаемые сенсоры были изготовлены на оборудовании лаборатории газовых сенсоров Инновационного предприятия «ИННОВАТСЕНСОР». Чувствительные элементы газовых сенсоров были изготовлены по золь-гель технологии в одноэлектродном варианте, нанесением коллоидного раствора гидроксидов металлов на спираль из платиновой проволоки диаметром 20 мкм с последующей их термической дегидратацией и обработкой при 850 °С. Газочувствительные характеристики измерялись в стационарном режиме с использованием проточного реактора. Контролировался выходной сигнал сенсора ΔU как изменение напряжения на сенсоре при изменении состава газовой среды.

Для формирования газочувствительных слоев сенсоров были получены золи гидратированного диоксида титана и золи для получения смешаннооксидных систем $TiO_2-Ga_2O_3$. В качестве прекурсоров использовались тетрагидроксид титана, полибутилтитанат и тетрабутоксититан, а также октагидрат

нитрата галлия. Установлено, что варьированием концентрации прекурсора и значения pH конца осаждения можно получить золи гидратированного диоксида титана с различным фазовым состоянием дисперсной фазы — анатазом или рутилом. Золи для формирования смешаннооксидных систем $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида галлия 1, 5, 10, 25 мол. % были получены введением в исходный золь гидратированного диоксида титана расчетного количества $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Сенсоры, формируемые на основе диоксида титана и систем $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в H_2 -воздушной и $\text{CH}_4\text{-H}_2$ -воздушной смеси функционируют в термокаталитическом режиме, т.е. наблюдается увеличение напряжения на сенсоре при наличии в газовой атмосфере горючего газа. Выходной сигнал сенсоров зависит от фазового состояния диоксида титана и количества вводимого оксида галлия. Наличие выходного сигнала датчиков на основе TiO_2 и систем $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в метано-воздушной смеси зависит от фазового состояния TiO_2 (анатаз или рутил) в исходном золе диоксида титана. Повышение каталитической активности поверхности структур, сформированных на основе зольей TiO_2 (анатаз), по-видимому, связано с тем, что фаза анатаза является значительно более дефектной, чем термодинамически устойчивая фаза рутила. В свою очередь это сказывается как на значениях электронной проводимости, так и на количестве центров адсорбции молекул детектируемого газа на поверхность сенсорного материала. Использование системы $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ для формирования газочувствительных слоев сенсорных элементов позволяет получить датчики селективного обнаружения водорода в метано-водородо-воздушной смеси. Селективность сигнала сенсора к H_2 обусловлена различными механизмами детектирования водорода и метана газочувствительными структурами на основе диоксида титана.

По данным проведенных физико-химических исследований при легировании оксидом галлия фиксируется снижение среднего размера частиц (с 4,1 нм для золя $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ до 2,3 нм для золя $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O-Ga}(\text{OH})_3$). Наблюдаются сдвиги положения пиков ИК-спектров образцов в более длинноволновую область при сохранении структуры спектра. Данные изменения, а также результаты РФА свидетельствуют о том, что в смешаннооксидной системе преобладающей фазой является диоксид титана, однако возможно искажение его кристаллической решетки, тогда как формирование кристаллической фазы оксида галлия не регистрируется. Исследование индивидуальных и смешаннооксидных зольей с помощью термического анализа указывает на повышение дефектности структуры, что в свою очередь оказывает влияние на газочувствительные свойства системы.

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdSe

Трошин А. В.

Студент, 4 курс

факультет наук о материалах

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: tral1990@gmail.com

К. х. н. Баранов А. Н.

Получение эффективных солнечных элементов, способных конкурировать с современными топливными источниками энергии — сложная и не решенная до сих пор задача. Фотоэлектрохимические ячейки, основанные на мезопористом оксиде титана, сенсibilизированного органическим красителем (ячейки Грэтцеля), интенсивно изучаются в течение последних 20 лет благодаря дешевизне по сравнению с традиционными полупроводниковыми солнечными элементами с **p-n переходом**. **Достигнуты значительные** успехи по подбору и оптимизации компонентов солнечных элементов, сенсibilизированных красителем, максимальная эффективность которых составляет ~11% [1]. В таких многослойных структурах свет поглощается молекулами красителя, расположенного между пленкой мезопористого TiO_2 и жидким электролитом с дырочным типом проводимости. В настоящий момент интенсивно развивается коммерциализация этих солнечных элементов.

В то же время развиваются новые подходы для дальнейшего увеличения эффективности и уменьшения цены конечного продукта. Одним из наиболее интенсивно исследуемых альтернативных материалов TiO_2 является оксид цинка в виде упорядоченного массива наностержней. Наностержни ZnO имеют высокое структурное совершенство, что обеспечивает эффективный транспорт зарядов к подложке. Массив наностержней оксида цинка обладает высокой удельной поверхностью, что увеличивает эффективность преобразования солнечной энергии за счет образования большего количества электронно-дырочных пар под действием света.

Также ведутся поиски материалов для создания ячеек, не содержащих органических красителей. Особенно активно исследуются фотоэлектрохимические ячейки, сенсibilизированные полупроводниковыми квантовыми точками (КТ) **CdS, CdSe, CdTe, PbS**. **Квантовые точки эффективно поглощают** свет в видимом и инфракрасном диапазонах длин волн. К достоинствам КТ относят возможность варьирования оптических свойств и электронной структуры, изменяя размер КТ.

Работа посвящена получению массивов наностержней ZnO и их сенсибилизации квантовыми точками CdSe для дальнейшего использования в солнечных элементах.

В рамках работы оптимизирован низкотемпературный синтез ориентированных массивов наностержней оксида цинка заданной высоты и диаметра на проводящих подложках. Варьирование концентрации прекурсоров и времени синтеза позволяют изменять диаметр и длину наностержней в диапазоне 40—600 нм и 0.5—15 мкм соответственно. Обработка изображений СЭМ синтезированных массивов наностержней позволяет провести оценку удельной поверхности, максимальное значение которой было достигнуто в случае тонких (до 100 нм) и длинных (до 15 мкм) наностержней. Изучены оптические и проводящие свойства массива наностержней ZnO.

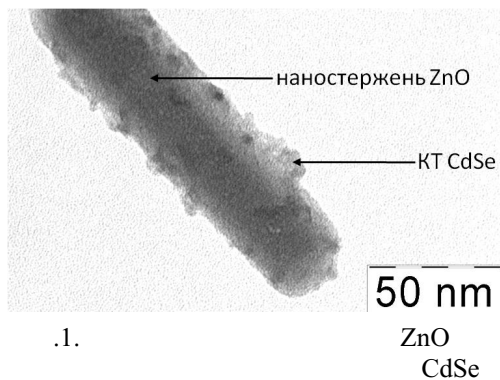


Рис.1. ПЭМ наностержня ZnO с нанесенными квантовыми точками CdSe

Квантовые точки CdSe в олеиновой оболочке были синтезированы и предоставлены к. х. н. Дорофеевым С. Г. Для увеличения проводящей способности квантовых точек и уменьшения размера оболочки произведена замена олеиновой оболочки на более короткую пиридиновую. КТ CdSe нанесены на наностержни ZnO (рис. 1). Изучены оптические свойства квантовых точек, нанесенных на массив наностержней оксида цинка.

Литература:

- [1] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Y. Han. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. J. Appl. Phys., Part 2, 45, L638, 2006

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ КОНЬЮГАТОВ ТРИКАРБОНИЛРЕНИЯ С ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Мурко А. Ю.

Студент, 2 курс

Кафедра химии и технологии органических соединений азота,
факультет тонкого органического и микробиологического синтеза,
СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия
e-mail: mort13777@mail.ru

Научные руководители: к. х. н. Горшков Н. И., д. х. н., проф.

Красиков В. Д. Институт Высокомолекулярных Соединений РАН

Радиофармацевтическая химия является в настоящее время одним из перспективных направлений в области медицины для диагностики и ядерной терапии новообразований организма, исследования функций головного мозга, кардиологии, нейрорецепторных взаимодействий, очагов воспаления. Технеций-99m является на настоящее время одним из наиболее распространённых диагностических радиоизотопов. В последнее десятилетие карбонильные соединения технеция и рения ($M(CO)_3$) привлекают внимание исследователей, по причине низкого заряда на ядре металла (+1) и возможности их связывания компактным хелатным узлом, что не приводит к существенному изменению свойств малых биомолекул. Одним из ключевых моментов является выбор хелатного узла для неинвазивной инкорпорации комплекса металла в биологически активные молекулы.

В настоящей работе была поставлена задача введения фрагмента трикарбонилрения, являющегося химическим аналогом технеция в структуру полимера-носителя, в качестве которого был выбран поли-N-винилпирролидон с контролируемо привитыми хелатными группами. Поли-N-виниламиды нашли широкое применение в медицинской практике, по причине низкой токсичности и высокой биосовместимости с различными органами и тканями [1].

Нами предложен комплексный подход к созданию сложных металлополимерных биоконъюгатов целевой доставки препаратов в злокачественные образования организма.

Поставленная задача является мультивекторной и предусматривает следующие стадии:

1. Синтез полимеров носителей с различной молекулярной массой и контролируемой прививкой хелатных групп, в качестве которого

был выбран иминодиацетатный фрагмент, который способен эффективно связывать трикарбонилметаллический фрагмент [2].

2. Синтез собственно метало-полимерного конъюгата.
3. Отработка методик хроматографического анализа синтезированных объектов, поскольку жидкостная хроматография является единственным возможным методом определения радиохимической чистоты радиофармацевтического препарата.

Таким образом, в представляемой работе были решены поставленные задачи. Изучена возможность комплексообразования непосредственно поли-N-винилпирролидона с трикарбонилметаллическим фрагментом, поскольку лактонные группы полимера потенциально могли бы являться хелаторами. Синтезированы метало-полимерные конъюгаты с привитыми иминодиацетатными группами в «холодном» (трикарбонилрений) варианте, в качестве модели «горячего» радиоактивного синтеза в широком диапазоне молекулярных масс (9 000—30 000 Да). Определены оптимальные условия проведения реакции. Оценена кинетика протекания реакции конъюгации. Отработаны методики анализа конъюгатов методом жидкостной хроматографии. Показано, что наиболее эффективными в данном случае являются ультракороткие монолитные СИМ- колонки (Convective Interaction Media). Определены оптимальные условия разделения. Полученные металло-полимерные конъюгаты были охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопии, а также методом динамического светорассеяния (Z-sizer).

Литература:

- [1] Ю. Э. Кирш Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М. «Наука» 1998
- [2] Roger Schibli, Roberto La Bella, Roger Alberto, Elisa Garcia-Garayoa, Kirstin Ortner, Ulrich Abram, and P. A. Schubiger, *Bioconjugate Chem.* 2000, 77, 345—351

РЕАКЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРОВ ЖЕЛЕЗА С ДИИМИННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

Огиенко М. А.

Аспирант, 2 год

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

k_cadet@mail.ru

д. х. н. Конченко С. Н.

Железохалькогенидные кластеры являются абиологическими моделями различных ферментов, например гидрогеназ, и также проявляют каталитическую активность, например, в процессах фото- и электрохимического восстановления протонов до диводорода.

Эта работа посвящена созданию гомо- и гетерометаллических кластеров, содержащих редокс-активные дииминовые лиганды, которые представляют интерес для таких каталитических процессов.

При изучении реакции аниона $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ с хлоридным комплексом цинка $[(\text{dab-mes})\text{ZnCl}_2]$ предполагалось образование кластера $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6\text{Zn}(\text{dab-mes})]$, но оказалось, что основным продуктом этой реакции является соединение $[\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_7(\text{dab-mes})]$ (схема 1).

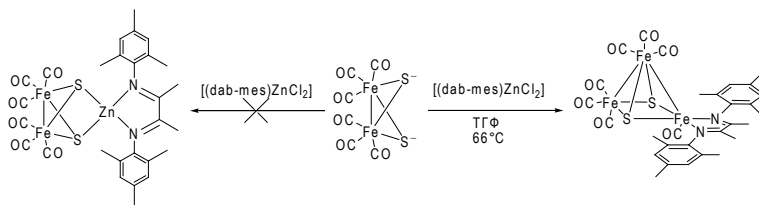


Схема 1

Этот же кластер образуется и при взаимодействии $[\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9]$ с нейтральным лигандом *dab-mes*. Происходит замещение двух CO-лигандов у базального атома железа на дииминовый лиганд. Распространив этот способ синтеза на другой халькогенидный кластер $[\text{Fe}_3\text{Te}_2(\text{CO})_9]$, было получено новое соединение $[\text{Fe}_3\text{Te}_2(\text{CO})_7(\text{dipp-BIAN})]$ (схема 2).

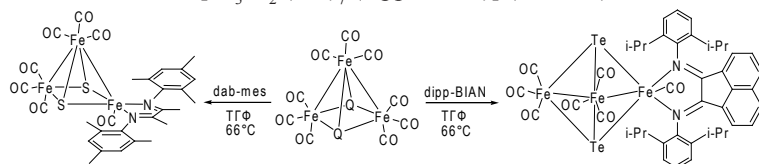


Схема 2

В реакции $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6\text{SiMe}_2]$ с комплексом $[(\text{dab-mes})\text{NiCl}_2]$ происходит замещение фрагмента $\{\text{SiMe}_2\}$ на $\{\text{Ni}(\text{dab-mes})\}$ с образованием нового гетерометаллического кластера $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6\text{Ni}(\text{dab-mes})]$ (схема 3).

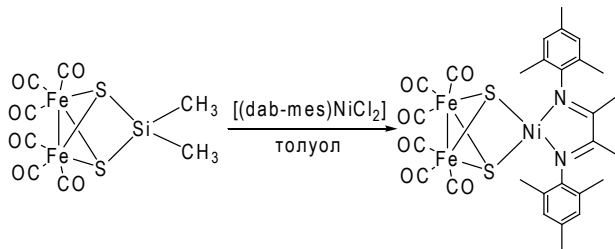


Схема 3

При изучении взаимодействия $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6]$ с комплексами щелочноземельных металлов планировалось получить гетерометаллические кластеры, содержащие одновременно и щелочноземельный металл и дииминный лиганд. Реакции кластера $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6]$ с комплексами $\text{Ca}/\text{dipp-BIAN}$ и $\text{Ba}/\text{dipp-BIAN}$ приводят к восстановительному расщеплению S–S связи в кластере и присоединению соответствующего металла по ней. Процесс сопровождается окислением $(\text{dipp-BIAN})^{2-}$ до нейтрального dipp-BIAN и замещению его на молекулы растворителя в координационной сфере щелочноземельного металла (схема 4).

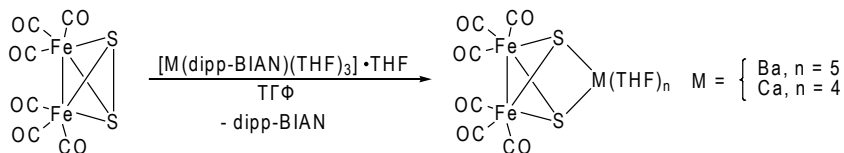


Схема 4

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (проекты № 105, № 17), ГК № 02.740.11.0628.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

О ТИОКАРБАМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИОДИДОВ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНОИДОВ

Антоненко Т. А.

студент, 5 курс

Кафедра неорганической химии, естественно-научный факультет

МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

taintless2008@yandex.ru

к. х. н., проф. Аликберова Л. Ю.

Исследование структуры продуктов взаимодействия солей металлов с тиокарбамидом $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ весьма перспективно, поскольку позволяет предсказывать возможные пути термического разложения этих соединений с получением оксидных, сульфидных и оксосульфидных производных [1]. Перспективным объектом исследований в этом плане являются производные лантаноидов, поскольку соответствующие сульфиды и оксосульфиды применяются как активирующие добавки материалов с люминесцентными свойствами.

Ранее изотермически при 0 °С были изучены фазовые равновесия в системах $\text{LnI}_3 - \text{CS}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La, Gd, Er, Tb, Nd}$) [2, 3]. Было установлено образование кристаллических инконгруэнтно растворимых комплексных соединений состава $\text{LnI}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Однако исследование структуры данных комплексов не проводилось. Целью настоящей работы является синтез тиокарбамидных производных иодидов некоторых лантаноидов при комнатной температуре, а также изучение полученных соединений методами химического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Синтез вели, смешивая наонагидраты иодидов неодиима, европия, гадолиния, диспрозия, гольмия и эрбия с тиокарбамидом при молярном отношении 1:1,7—1:1,8. Иодиды лантаноидов были предварительно получены из карбонатов и оксидов соответствующих лантаноидов и иодоводородной кислоты. При смешивании иодидов лантаноидов с тиокарбамидом образуются растворы, из которых через 10—15 суток выпадают мелкие, светло-желтые в случае Eu, Gd, Dy , светло-оранжевые в случае Ho и светло-розовые в случае Nd и Er , **призматические кристаллы, состав которых** отвечает общей формуле $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Кристаллы очень

гигроскопичны и разлагаются водой с выделением тиокарбамида. Анализ полученных кристаллических соединений вели на содержание лантаноида (трилометрически); содержание тиокарбамида определяли методом обратного иодометрического титрования. По данным ИК-спектроскопии, в новых соединениях отсутствует координация тиокарбамида атомом лантаноида как через атом S, так и через атом N. Рентгеноструктурное исследование тиокарбамидных производных иодидов лантаноидов показало присутствие в кристаллах аквакатионов состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (форма полиэдра — одношапочная тетрагональная антипризма), внешнесферных молекул тиокарбамида и некоординированных иодид-ионов. Сингония кристаллов для производных неодима, европия, гадолиния и диспрозия — моноклинная (C2/c, Z-4), а для производных гольмия и эрбия — гексагональная (P₆₃/mmc, Z-2). Плоские молекулы тиокарбамида объединены между собой водородными связями, расположены взаимно перпендикулярно, при этом они подвергаются искажению: уменьшение длины связей C — S и C — N, асимметрия молекулы, изменение угла N — C — N. **В случае с Ho и Er структура соединения разупорядочена** (вращение молекул тиокарбамида). Наличие десяти молекул воды в ранее выделенных [2, 3] соединениях, образующихся при 0 °С, может быть связано с вхождением дополнительных молекул воды в полости кристаллической решетки, либо формированием необычного катиона декааквалантаноида. Различие строения может быть обусловлено уменьшением размера центрального атома в ряду лантаноидов, что приводит к формированию более рыхлой структуры.

Литература:

- [1] Супоницкий Ю. Л., Кузьмичева Г. М., Елисеев А. А., *Успехи химии*, **57** (3), 367 (1988).
- [2] Аликберова Л. Ю., Ван Ли, Логинова Г. П., Степин Б. Д., *Журн. Неорг. Хим.*, **37** (8), 1911 (1992).
- [3] Аликберова Л. Ю., Логинова Г. П., Тан Нин, Степин Б. Д., *Журн. Неорг. Хим.*, **33** (3), 777 (1988).

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ Cr (III) и Fe (III) НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ SBN И SBT

Баврина О. С., Цырульников Н. В., Сафроненко М. Г., Фортальнова Е. А.,
Политова Е. Д.

Российский университет дружбы народов.
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6, ФМиЕН.
yalo260@rambler.ru

Большой интерес к сегнетоэлектрическим материалам на основе слоистых ниобата (SBN) и танталата (SBT) стронция висмута со структурой фаз Ауривилиуса обусловлен их способностью сохранять поляризацию в широком интервале температур ($T_c = 440^\circ\text{C}$ (SBN) и 355°C (SBT)). Одним из направлений исследований в этой области является создание материалов на основе $\text{SrBi}_2\text{Nb}(\text{Ta})_2\text{O}_9$, сочетающих электрическое и магнитное упорядочение в кристаллической структуре, т.е. сегнетомагнетиков (мультиферроиков).

Представленная работа посвящена исследованию возможности получения новых фаз Ауривиллуса на основе SBN и SBT, содержащих магнитные катионы хрома (III) железа (III) в подрешетках ниобия или тантала.

В работе исследовано фазообразование твердых растворов $\text{SrBi}_2[\text{Me}_{1-x}(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_x]_2\text{O}_{9-\delta}$ Me = Nb, Ta с $x = 0.00 \div 0.30$ из карбоната стронция и оксидов висмута (III), железа (III), хрома (III), ниобия/тантала (V) в процессе твердофазного синтеза по керамической технологии. Исследование было выполнено с привлечением методов дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового анализов (РФА).

Выявлено, что температура начала образования SBN и SBT в исходных стехиометрических смесях одинаковы. Введение оксидов железа (III) и хрома (III) в исходную шихту приводит к увеличению температуры фазообразования твердых растворов, как на основе SBN, так и на основе SBT.

Методом РФА исследован фазовый состав образцов на различных стадиях синтеза. Показано, что формирование твердых растворов на основе SBN и SBT, практически, завершается при температуре 1000°C , и дальнейшее повышение температуры отжига приводит к разложению фазы $\text{SrBi}_2[\text{Me}_{1-x}(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_x]_2\text{O}_{9-\delta}$.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (Гос. контракт № П281).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИФТОРАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II)

Ваулина Д. Д.

Студент 5 курс

Кафедра молекулярной биотехнологии,
факультет тонкого органического и микробиологического синтеза

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

anbelyaev@gmail.com

д. х. н., проф. Беляев А. Н.

Карбоксилатные комплексы меди в настоящее время привлекают внимание в связи с интересом к созданию моделей медь-содержащих ферментов, таких, как допамин гидроксилаза [1], к их магнитным и каталитическим свойствам [2]. Отдельный интерес вызывают полимерные карбоксилатные комплексы, служащие для изучения обменного взаимодействия соседних ионов металлов [3].

В настоящей работе синтезированы и исследованы методами рентгеноструктурного анализа (РСА), электронной и ИК-спектроскопии новые комплексы меди (II) с трифторацетатными лигандами: моноядерный $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{CF}_3\text{COO})](\text{CF}_3\text{COO})\text{CF}_3\text{COOH}$ (**I**) (phen — 1,10-фенантролин) и полимерный катено- $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{CF}_3\text{COO})_2]_n$ (**II**).

Комплексы **I** и **II** были синтезированы взаимодействием, соответственно, $\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2$ с CF_3COOAg в водном растворе CF_3COOH (pH ~3).

По данным РСА комплекс **I** кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр. P2₁/c (a 9.05, b 15.45, c 22.28 Å, β 95.31°, V 3100.5 Å³, Z 4, R 9.82%), комплекс **II** — в моноклинной сингонии с пр. гр. C 2/c (a 19.38, b 11.36,

c 7.68 Å, β 104.46°, V 1638.3 Å³, Z 4, R 3.71%). В комплексе **I** атомы меди находятся в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении, образованном четырьмя атомами азота фенантролиновых лигандов со средним расстоянием Cu-N ~2.044 Å и атомом кислорода карбоксилатного лиганда (Cu-O ~2.060 Å). Дополнительная устойчивость комплекса обеспечивается за счет образования стекowych взаимодействий между фенантролиновыми фрагментами соседних молекул, межплоскостное расстояние для которых составляет 3.662 Å. В комплексе **II** атомы меди находятся в октаэдрическом окружении четырех атомов кислорода карбоксилатных лигандов, два из которых находятся в плоскости перпендикулярной плоскости фенантролинового кольца (Cu-O 2.446 Å), а остальные два в одной плоскости с ним (Cu-O

1.998 Å, Cu-N 2.028 Å). Также отмечено образование стековых взаимодействий между фенантролиновыми кольцами соседних молекул, межплоскостное расстояние которых составляет 3.581 Å. В кристаллической структуре данного комплекса присутствует широкая сеть водородных связей.

Электрохимическое поведение рассматриваемых комплексов **I** и **II** исследовали в водных растворах методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при температуре $t = 20 \pm 2$ °С. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с двусторонней поляризацией рабочего электрода — гладкой платиновой проволоки с рабочей поверхностью 22 мм². Пространство рабочего электрода было отделено от пространств вспомогательных электродов и электрода сравнения заливными кранами. Электрод сравнения: Ag|AgCl, насыщенный водный раствор KCl, $E_{\text{AgCl/Ag}} = +0,202$ В. Вспомогательными электродами служили никелевые пластинки. В качестве фонового электролита использовался 0,1 М водный раствор KCl. Концентрация исследуемых веществ составляла 1 мМ. Скорость развертки потенциала составляла 100 мВ/с.

Моноядерный **I** и полимерный **II** комплексы меди (II) при поляризации испытывают ряд необратимых окислительно-восстановительных превращений в широком диапазоне потенциалов (от -0,65 до + 0,5 В). Неравенство катодных и анодных токов пиков свидетельствует о чередовании химических и электрохимических стадий. Влияние потенциала смены поляризации на величины токов анодных пиков также свидетельствует о выраженной необратимости электродных процессов. Относительно высокие токи, по видимому, связаны с вовлечением π-системы лигандов в процесс переноса электронов.

Литература:

- [1] K. M. Dokken, J. G. Parsons, J. McClure, J. L. Gardea-Torresday. *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 395—401, (2009).
- [2] J. Boonmak, S. Youngme, C. Chotkhun, et al. *Inorg. Chem. Comm.*, **11**, 1231—1235, (2008).
- [3] S. Sen, M. K. Saha, T. Gupta, A. K. Karmakar, et al. *J. of Chem. Cryst.*, **28**, 771—777, (1998).

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА С ПОВЫШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Вахнович А. В.

Аспирант, первый год обучения
Кафедра ВТПЭ, инженерно-экономический факультет
ВПИ (филиал) ВолгГТУ, г. Волжский, Россия
E-mail: Vakhnovich@mail.ru
к. т. н., доцент Кейбал Н. А., д. т. н., профессор Шиповский И. Я.

В области клеевых технологий одной из определяющих тенденций являются исследования, направленные на усовершенствование технологии получения резинового клея с целью создания универсального связующего для конструкционных материалов.

Сегодня выпускать клей высокого качества, и дополнительно повышать его эксплуатационные свойства позволяет процесс модификации, заключающийся во введении промоторов адгезии в клеевые составы на любой стадии производства. Исходя из сказанного, вопрос повышения прочности крепления и комплекса свойств адгезивов приобретает особую значимость и актуальность.

В настоящее время существует большой ассортимент клеев. Отдельную группу составляют резиновые клеи, в которых главный компонент — это каучуковая основа, отличающиеся возможностью создания эластичных швов при склеивании, что существенно улучшает эксплуатационные свойства клеевой конструкции, испытываемой в динамическом режиме.

Таким образом, целью работы является улучшение комплекса свойств адгезивов на основе натурального каучука путем их модификации элементами содержащими соединениями, не использующимися ранее в качестве промоторов.

В результате проведенных исследований разработана эффективная технология модификации резиновых клеев, с помощью которой были улучшены адгезия и некоторые физико-механические свойства клея на основе натурального каучука. Суть заключается в направленном изменении адгезии клеев к разнородным материалам варьированием типа и содержания добавки.

Перспективной отраслью применения данного типа клеев является автомобилестроение, авиация и производство мебели. Благодаря эффективным промоторам адгезии, модифицированные резиновые клеи незаменимо подходят для работы с неформовыми РТИ, элементарными сборочными единицами линии по производству шин.

Известно много веществ различной природы, которые вводятся в качестве добавок в клеевые составы на стадии приготовления товарного клея или после получения готового продукта для улучшения полезных свойств композиции. К числу элементсодержащих соединений, выступающих как эффективные промоторы адгезии, относится группа аминокислотсодержащих соединений [1]. На основании этого было целесообразно провести исследование, чтобы изучить взаимодействие макромолекул пленкообразующего полимера со следующими соединениями: N-нитрозодифениламино, пара-оксидифениламино, орто-фенилендиамином, продуктами взаимодействия эпихлоргидрина и анилина при различных эквимолярных соотношениях. Эффективность повышения прочности вследствие протекания реакций между макромолекулами каучука и исследуемыми промоторами подтверждается данными ИК-Фурье и ПМР спектральных исследований.

Опытным путем определено, что введение указанных аминокислотсодержащих соединений в количестве 0,5—2,0 % в резиновый клей на основе натурального каучука позволяет значительно повысить адгезионную прочность клеевого крепления вулканизированных резин в среднем в 2—4 раза.

Повышение прочности, по-видимому, происходит вследствие увеличение глубины диффузии участков макромолекулы пленкообразующего каучука во внутренние слои склеиваемых образцов после взаимодействия с элементсодержащими промоторами адгезии (рис. 1).



Рисунок 1 — Микрофотографии срезов вулканизатов-СКИ-3 (х 400 кратное увеличение)

а — шов сконструирован с использованием исходного клея; б — шов сконструирован с использованием модифицированного клея.

Особо высокие требования предъявляются к влиянию введения промоторов в клеевые составы на долговечность клеевого крепления. Проведены исследования по влиянию аминокислотсодержащих соединений на долговечность клеевого шва и установлено, что после введения о-фенилендиамина в клеевой состав и испытания образцов через три ме-

сяца прочность уменьшается в 2,5 раза меньше, чем для клеевого состава без промотора.

Литература:

- [1] Кейбал Н. А. и др. Промышленное производство и использование эластомеров, № 6, 16—18 (2009)

НОВЫЙ ЭФИР КРАСНОЙ СОЛИ РУССЕНА С *n*-ГЕКСАНТИОЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ

Давидович П. Б.

Аспирант 1-го года обучения

Кафедра неорганической химии, СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

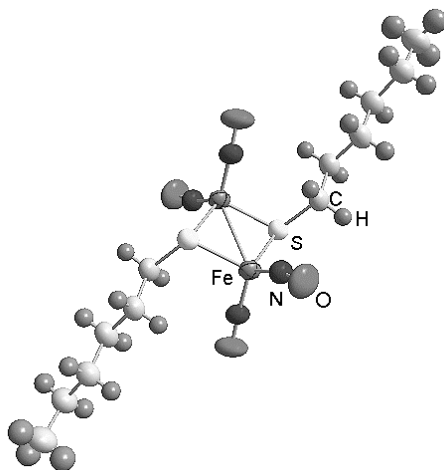
д. х. н. Беляев А. Н.

davidovich_p@mail.ru

В настоящее время установлено, что оксид азота (II) обладает различными типами биологической активности. Он играет важную роль в процессах вазолидации, агрегации тромбоцитов, ангиогенеза, передачи нервных импульсов, карциногенеза и апоптоза. Создание соединений — доноров оксида азота (II) является современной задачей медицинской химии. Среди подобного рода соединений особое место занимают эфиры красной соли Руссена $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-SR})_2(\text{NO})_4]$, где R — арильные или алифатические заместители. Поэтому важным является изучение закономерностей комплексообразования и влияния заместителя на донорную способность этих соединений.

В докладе приводятся результаты синтеза нового биядерного тетранизотропного комплекса железа с мостиковыми тиолатными лигандами общей формулой $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{NO})_4]$, R = *n*-гексантиол. Структура полученного комплекса подтверждена методом РСА.

Транс-изомер комплекса кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. Р $\bar{1}$, $a = 8.2077(19)$, $b = 8.5225(11)$ Å, $c = 8.5646(10)$ Å, $V = 522.3(2)$ Å³, $Z = 1$, $R(I > 2\sigma(I)) = 3.23\%$. Расстояние Fe-Fe 2.700 Å и углы Fe-N-O 170.8°, 168.8° хорошо согласуются с данными для ранее полученных комплексов с алифатическими мостиковыми лигандами [1]. На ИК-спектре четко проявляются частоты характеристических колебаний нитрозильных групп ν_{NO} при 1750 и 1774 см⁻¹. Методом ЦВА определен потенциал -0.96 В для перехода $[\text{Fe}_2(\mu\text{-R})_2(\text{NO})_4] \leftrightarrow [\text{Fe}_2(\mu\text{-R})_2(\text{NO})_4]^{1-}$ относительно Fc^+/Fc в CH_3CN , что также находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными [2].



Структура комплекса $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{13})_2(\text{NO})_4]$

Литература:

- [1] C. Glidewell, M.E. Harman, M.B. Hursthouse, I.L. Johnson, M. Motevalli. *J. Chem. Res. (S)*, 1988, 212—213 (M), 1676—1690.
[2] J.A. Crayston, C. Glidewell, R.J. Lambert. *Polyhedron*, 1990, **9**, 1741—1746.

БРОМОДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ (II)

Доброхотова Е. В.

студент, 6 курс

кафедра неорганической химии,

факультет физико-математических и естественных наук

РУДН, Москва, Россия

e. v.dobrokhotova@gmail.com

к. х.н., доц. Рудницкая О. В., к. х.н., доц. Култышкина Е. К.

Диметилсульфоксидные комплексы представляют несомненный интерес для координационной химии, поскольку ДМСО образует с ионами металлов различные пространственные и связевые изомеры. Однако для осмиевых соединений картина взаимодействия до сих пор остается неполной. Известны хлородиметилсульфоксидные комплексы, содержащие осмий в с. о. +2, +3 и +4,

изучен процесс изомеризации комплекса $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$, а из бромопроизводных до недавнего времени был известен *trans*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{DMSO})_4\text{Br}_2]$ [1]. Нами был выделен $[\text{H}(\text{DMSO})_2][\text{Os}^{\text{III}}(\text{DMSO})_2\text{Br}_4]$. Цель данной работы — синтез бромодиметилсульфоксидных комплексов осмия (II), изучение их строения и свойств.

В индивидуальном состоянии выделены комплексы: бледно-желтый *trans*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{DMSO})_4\text{Br}_2]$ (Ia), красно-фиолетовый *trans*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{DMSO})_4\text{Br}_2]$ (Iб), бесцветный *cis*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{DMSO})_4\text{Br}_2]$ (II). Соединения охарактеризованы методами химического анализа, РФА, ИКС, ЭСП.

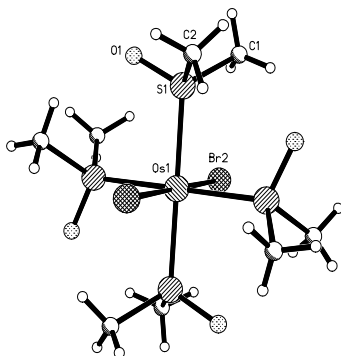


Рис. Строение *trans*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{DMSO})_4\text{Br}_2]$ (Iб):
тетрагональная сингония, п.гр. 1-4, $Z=2$
 $a = 9.143(1)$ Е, $c = 11.141(2)$ Е;
 $\beta = \gamma = 90^\circ$; d , Е: Os-S 2.3475(11);
Os-Br 2.5517(8); S-O 1.481(5);
S(1)-C(1) 1.76(2); S(1)-C(2) 1.795(14)

Комплекс Ia бледно-желтого цвета получен с выходом ~ 40% взаимодействием $\text{H}_2[\text{OsBr}_6]$ ($C_{\text{Os}} \sim 0,2$ моль/л) с ДМСО в присутствии SnBr_2 при 100°C в течение 1 ч; без SnBr_2 соединение выделяется с примесью диметилсульфона. При длительном выдерживании раствора $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ ($C_{\text{Os}} > 0,6$ моль/л) при комнатной температуре выделен комплекс Iб красно-фиолетового цвета с выходом 50%. Соединения Ia и Iб имеют идентичные рентгенодифрактограммы и ИК спектры, содержащие полосы координированных через атом серы молекул ДМСО: $\nu(\text{S-O}) = 1082 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Os-S}) = 421 \text{ см}^{-1}$, но различаются цветом и, соответственно, ЭСП. Спектр раствора комплекса Ia в хлороформе (378 нм, $\epsilon=115$), близок по форме к спектру *trans*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ (354 нм, $\epsilon=90$). В ЭСП раствора комплекса Iб в хлороформе кроме полосы при 378 нм присутствует полоса при 517 нм, придающая раствору красно-фиолетовую окраску. Однако,

по результатам РСА комплексы Ia [2] и Ib* (рис.) имеют одинаковое молекулярное и кристаллическое строение.

Практически бесцветные кристаллы II были получены с выходом ~10% при нагревании в ДМСО комплекса Ia при 150 °С в течении 1ч и добавлении ацетона к охлажденному раствору. По данным ИКС ДМСО координируется через атомы серы (ν (S-O) = 1108, 1084 см^{-1} ; ν (Os-S) = 434 см^{-1}) и кислорода (ν (S-O) = 920 см^{-1} , ν (Os-O) = 485 см^{-1}). В ЭСП хлороформного раствора наблюдается полоса поглощения при 305 нм, в аналогичном хлоридном комплексе — при 292 нм.

Изучен процесс геометрической и связевой изомеризации $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{DMSO})_4\text{Br}_2]$ в растворах ДМСО. Оба транс-изомера Ia и Ib при нагревании (150 °С) количественно переходят в хорошо растворимую в ДМСО цис-форму II (304 нм, $\epsilon=1000$). Из раствора цис-формы II при комнатной температуре на свету постепенно выделяется в твердую фазу малорастворимая транс-форма Ia. При этом ЭСП маточного раствора характеризуется полосой поглощения при 410 нм, следовательно, в растворе может присутствовать третий изомер. Например, известен cis- $[\text{Os}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$, в котором все молекулы ДМСО связаны через атомы серы [1].

* РСА соединения Ib выполнен в. н.с. НИФХИ им. Карпова Сташем А. И.

Литература:

- [1] E. Alessio. *Chem. Rev.*, **104**, 4203—4242 (2004)
[2] Robinson P. D., Hinckley C. C., Ikuo A. *Acta Cryst.*, **45**, 1079—1080 (1989)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА КРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЦЕЗИЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС—СПЕКТРОМЕТРИИ

Дунаев А. М.

Студент 5 курса

Кафедра промышленной экологии, факультет неорганической химии
и технологии, ИГХТУ, Иваново, Россия

Kannikiy@inbox.ru

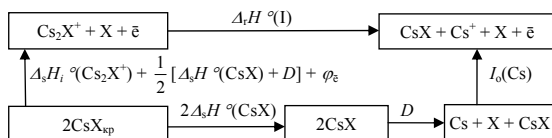
Проф. Кудин Л. С.

Работа выхода электрона (ϕ_e) является важнейшей энергетической характеристикой кристалла, играющей ключевую роль в различных процессах, протекающих на поверхности твердого тела.

До настоящего времени информация о величинах работы выхода ионных кристаллов весьма ограничена. Это связано, прежде всего, с отсут-

ствием экспериментальных методов определения φ_e для таких соединений. Термоэлектронные методики, широко используемые для определения φ_e металлов, в данном случае неприемлемы из-за отсутствия, вследствие большой ширины запрещенной зоны, электронов в зоне проводимости. Недавно, авторами [1] предложен метод расчета φ_e на основе термодинамических циклов, соответствующих переходу нейтральных и заряженных частиц с поверхности кристалла в пар в условиях термодинамического равновесия. Базовыми величинами в этих циклах являются экспериментально измеряемые методом высокотемпературной масс-спектрометрии величины энтальпий сублимации молекулярных и ионных кластеров.

В настоящей работе предложенная методика использована для определения работы выхода галогенидов цезия CsX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).



Расчет φ_e проведен по уравнению (1), полученному из термодинамического цикла (см. рисунок), составленному для случая термоионной эмиссии галогенидов цезия в форме положительных ионов Cs_2X^+ :

$$j_e = 3/2D_s H^0(\text{CsX}) + 1/2D(\text{CsX}) + I_0(\text{Cs}) - D_s H_i^0(\text{Cs}_2\text{X}^+) - D_r H^0(\text{I}), \quad (1)$$

где $\Delta_s H^0$ и $\Delta_s H_i^0$ — энтальпия сублимации кристалла в форме молекул CsX или иона Cs_2X^+ , I_0 — энергия ионизации атома Cs , $D(\text{CsX})$ и $\Delta_r H^0(\text{I})$ — энтальпии реакций:



Результаты вычислений работы выхода электрона, выполненных на основе экспериментально измеренных в настоящей работе величин энтальпий сублимации кристаллов CsX в форме ионов Cs_2X^+ и литературных данных, взятых из [2], приведены в табл.

Для ионных кристаллов из-за большой ширины запрещенной зоны (порядка нескольких эВ) энергии теплового движения оказывается недостаточно для перевода электрона из валентной зоны в свободную зону проводимости. Поэтому, пренебрегая температурной зависимостью φ_e , термодинамическая работа выхода ионного кристалла (определяется энергией, необходимой для перемещения электрона с уровня Ферми (W_f), располагающегося посередине запрещенной зоны, в вакуум) может быть представлена

как сумма сродства к электрону кристалла (χ) и полуширины запрещенной зоны (E_g):

Таблица.

Исходные данные и результаты расчета работы выхода электрона для кристаллов CsX.

CsX	Ион	$T_{\text{ср}}$, К	$\Delta_s H_i^\circ (T)$	$\Delta_s H^\circ (298)$	$\Delta_f H^\circ (298)$	φ_e	$E_g/2$
			кДж/моль				
CsCl	Cs_2Cl^+	870	360±9	235±3	156±3	4.5±0.1	8.4
CsBr	Cs_2Br^+	830	325±2	192±3	149±8	3.3±0.2	7.3
CsI	Cs_2I^+	775	382±2	196±7	151±2	3.0±0.1	6.2

Примечание. Все термохимические величины в уравнениях (1) и (2) пересчитаны на средние температуры, приведенные в таблице.

$$\varphi_e(0) = -W_f = c + \frac{E_g}{2}, \quad (2)$$

Величины ширины запрещенной зоны соответствующих галогенидов цезия [3] приведены в таблице. Как видим, наши данные в пределах погрешностей не противоречат уравнению (2), а именно, $\varphi_e \geq E_g/2$. С другой стороны, они позволяют рассчитывать сродство к электрону кристалла.

Литература

- [1] Kudin L. S., Dunaev A. M., Butman M. F., Kryuchkov A. S. // *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **85** (2), 260—263 (2011).
- [2] Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах./Под ред. Глушко В. П. М.: Наука. 1978—1984.
- [3] Aguado A., Ayuela A., Lopez J. M., Alonso J. A., Rivas-Silva J. F., Berrondo M. // *Rev. Mex. Fis.*, **4** (6), 550—558 (1998).

НОВЫЕ ЖЕЛЕЗО-ФОСФАТНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ КОНСОЛИДАЦИИ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ

Гамулецкая О. А.

студентка III курса

Кафедра радиохимии, химический факультет СПбГУ

Санкт-Петербург, Россия

olesgamuletskaya@gmail.ru

к. х. н., доц. Кузнецов Р. А.

Ядерная энергетика является инновационным направлением в экономике России на ближайшую перспективу в связи с возрастающими потребностями населения в электроэнергии. Разрабатываются новые реакторы на быстрых нейтронах. Однако ядерные реакторы вместе с полезной энергией производят значительную массу радиоактивных продуктов, которые надо сохранить в компактной форме до полного распада при надежной изоляции от биосферы. Исключение опасного воздействия излучений радиоактивных продуктов ядерной энергетики на биосферу стало острой проблемой современного этапа научно-технического прогресса земной цивилизации.

Имеется несколько путей решения указанной проблемы. Самой рациональной на настоящий момент признана идея консолидации высоко-радиоактивных отходов в твердой форме (матрице) с последующим размещением в специально оборудованном хранилище (могильнике) в глубинной геологической формации. Матрице отводится важная роль в снижении риска миграции радионуклидов за пределы могильника. Весьма рациональным шагом представляется концепция обязательного заключения собственно радиоактивного блока (матрицы) в прочный контейнер, роль которого в системе защиты от миграции токсичных элементов трудно переоценить.

В практике обращения с радиоактивными отходами выделились следующие основные формы иммобилизации радио нуклидов: аморфные формы (стекло); стеклокерамики; полиминеральные кристаллические структуры (синрок); мономинеральные кристаллические формы.

На кафедре радиохимии созданы матрицы железо-фосфатного типа на основе ХОАР (хвосты обогащения апатитовой руды), которые показали высокую коррозионную стойкость. Скорость выщелачивания по цезию составляет 10^{-6} г/см² в сутки. Однако процедура синтеза таких матриц довольно сложна, поэтому запланировано синтезировать матрицы из чистых химических реактивов, так как это позволяет упростить и сделать более стабильной золь-гель технологию изготовления матриц.

В работе представлены описания следующих систем железо-фосфатного типа:

- Фосфат CsSrFe (PO₄)₃
- Каркасный фосфат CsSrFe₂ (PO₄)₃
- Пирофосфат CsSrFe₃ (P₂O₇)₃
- Пирофосфат железа-цезия CsFe (P₂O₇)

Синтезированные матрицы дают скорость выщелачивания на порядок более низкую, чем боросиликатные стекла, используемые в современных методах иммобилизации техногенных радионуклидов, однако на данный момент более высокую, чем аналоги на основе ХОАРа. Планируется введение флюсующих добавок с расчетом на повышение коррозионной стойкости указанных матриц.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗОМЕРЫ ФОНАРИКОВЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II): КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT ИССЛЕДОВАНИЕ

Герасимова Л. С.

Студент 2 курса

Кафедра химии и технологии органических соединений азота, факультет тонкого органического и микробиологического синтеза
СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия
nataliepanina270@gmail.com
к. х. н., доц. Панина Н. С.

В работе приведены результаты квантово-химического исследования, позволяющие объяснить существование различных устойчивых конформационных изомеров биядерных карбоксилатных комплексов Ni (II), так называемого «фонарикового» типа. Полученные данные свидетельствуют о существовании двух устойчивых типов структур, отличающихся геометрией мостиковых карбоксилатных лигандов: симметричной и асимметричной.

Методом DFT B3LYP в 6—31G (d, p) базисе проведены квантово-химические расчеты электронной структуры комплекса [Ni₂ (μO₂CCCH₃)₄ (O-DMSO)₂] [1] и модельного фрагмента Ni₂ (μO₂CCCH₃)₄, позволившие выявить существование двух типов устойчивых структур высокоспиновых биядерных карбоксилатных комплексов Ni (II) с различными терминальными лигандами. (рис. 1).

Координационные соединения первого симметричного (S) типа генетически происходят от высокоэнергетического, относительно симметрично-

го остова $\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$. Различия межатомных расстояний диагональных фонариковых атомов кислорода в S-изомерах могут быть значительными из-за влияния терминальных лигандов, но в рассмотренных случаях они не превышают 0.3\AA . Второй, ассиметричный (AS) тип биядерных карбоксилатов никеля генетически связан с низкоэнергетическим искаженным $\text{Ni}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4$ остовом. К AS-типу следует отнести комплексы, где имеет место значительная неравноценность расстояний для расположенных диагонально напротив друг друга атомов кислорода (R_1 и R_2) мостиковых карбоксилатных лигандов. Указанное искажение обусловлено, в первую очередь, проявлением эффекта Яна-Теллера второго порядка [2]. Влияние терминальных лигандов может лишь увеличить это искажение.

Обе структуры принадлежат к одной группе симметрии C_2 , но, тем не менее, существенно отличаются друг от друга межатомными расстояниями Ni-Ni и Ni-O, как μ карбоксилатных, так и терминальных лигандов O-DMSO, а также углом Ni-Ni-O (DMSO). В структуре S средние значения длин связей Ni- μ - (O-OCCH₃) имеют меньшие значения (1.980\AA), чем в структуре AS (2.046\AA). Из-за упрочнения связей мостиковых карбоксилатных лигандов с атомами металла в структуре S длины терминальных связей Ni-O (DMSO) имеют несколько большие значения (2.145\AA) по сравнению с аналогичными длинами в структуре AS (2.023\AA). С учетом энергий нулевых колебательных уровней структура AS на 126.3 кДж/моль оказалась более стабильной по сравнению со структурой S.

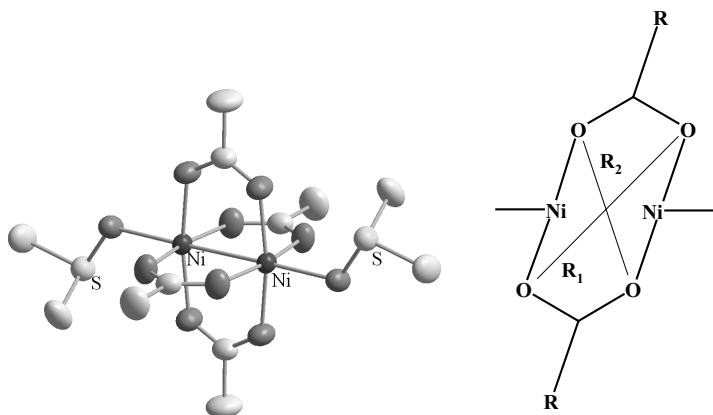


Рис. 1, А — молекулярная структура комплекса $[\text{Ni}_2(\mu\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{DMSO})_2]$; Б — проекция модельного ассиметричного (AS) комплекса на плоскость и межатомные расстояния между атомами кислорода мостиковых карбоксилатных лигандов (R_1 и R_2)

Литература:

- [1] А. В. Еремин, А. Н. Беляев. *ЖОХ*, (2011), в печати.
 [2] И. Б. Берсукер. Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в химии. М.: Изд-во «Наука». 344, (1987).

**РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР — ТВЕРДАЯ ФАЗА В СИСТЕМАХ
 CuX_2 — H_2O — S (X — Cl, Br, $\frac{1}{2}\text{SO}_4$; S — ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД,
 1,4-ДИОКСАН, ТЕТРАГИДРОФУРАН, N, N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД)**

Горбунов А. О.

студент, 4 курс

кафедра общей и неорганической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

artyom-laptop@yandex.ru

к. х. н., доцент Скрипкин М. Ю.

Формирование твердой фазы в водно-органических солевых системах остается на данный момент одной из малоизученных областей химии гетерогенных солевых систем. В данном сообщении анализируется влияние природы аниона и свойств органического растворителя на равновесие раствор — твердая фаза в системах CuX_2 — H_2O — S. **Изученные системы** отличаются по устойчивости ацидокомплексов ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{SO}_4$), а также по свойствам бинарных растворителей.

Согласно литературным данным растворимость в бинарных системах должна изменяться симбатно значениям диэлектрической проницаемости растворителя. Эта закономерность соблюдается в системах с преобладанием процесса ионной ассоциации, т.е. для растворов сульфата меди растворимость уменьшается в ряду: вода > диметилсульфоксид > N, N-диметилформамид > тетрагидрофуран

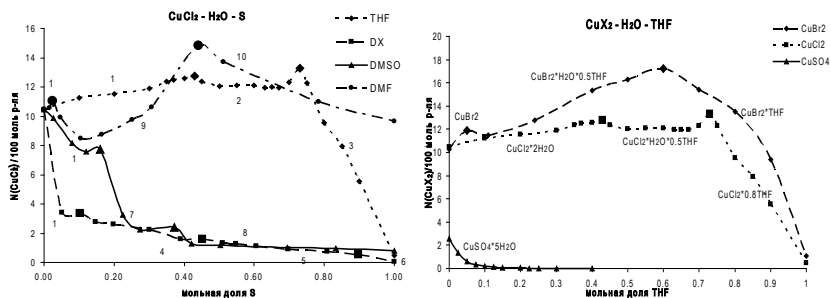
диоксан.

Моль/100 моль р-ля	H_2O	DMSO	DMF	THF	DX
CuSO_4	2,55	0,42	0,40	0,0026	0,001
CuCl_2	10,45	0,78	9,64	0,50	0,03
CuBr_2	10,30	1,96	20,40	1,11	0,23

При рассмотрении галогенидов меди из общего ряда сильно выбиваются системы CuX_2 — DMF: растворимость здесь выше ожидаемой, что, вероятно, обусловлено сильным взаимодействием первой сольватной оболочки со свободными молекулами растворителя. При переходе к тройным системам становится очевидным, что растворимость галогенидов меди

в смесях вода — DMF и вода — THF значительно выше, чем в системах с DX и DMSO. Можно предположить, что низкая растворимость в системе с DMSO связана с высокой степенью ассоциации как индивидуального DMSO, так и его смесей с водой. Крайне низкие значения растворимости в смесях вода — DX обусловлены низкими значениями диэлектрической проницаемости бинарного растворителя. К тому же диоксан имеет два атома кислорода, за счет которых может выступать в качестве мостикового лиганда, что приводит к образованию полимерных структур в твердой фазе. Высокая растворимость в бинарном растворителе вода — THF является, вероятно, следствием существования микрогетерогенностей в данной системе из-за образования клатратных структур типа THF·nH₂O (n = 2÷17).

Полученные данные показывают, что в ряду солей меди растворимость уменьшается от бромида к сульфату меди, что отчетливо коррелирует с энергией кристаллической решетки и степенью ионной ассоциации, наиболее сильно проявляющейся в системах с сульфатом меди.



1 — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$; 2 — $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{THF}$; 3 — $\text{CuCl}_2 \cdot 0.8\text{THF}$; 4 — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DX}$; 5 — $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DX}$; 6 — $\text{CuCl}_2 \cdot 2.5\text{DX}$; 7 — $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMSO}$; 8 — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$; 9 — $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$; 10 — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$

Протяженность полей кристаллизации соединений $\text{CuX}_2 \cdot y\text{S}$ коррелирует с величиной донорного числа растворителя $D_N(\text{S})$. Чем оно выше, тем больше протяженность ветви кристаллизации соответствующего органического сольвата на изотерме растворимости, $N(\text{S})$ — мольная доля органического компонента в бессолевом смешанном растворителе.

	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 0.8\text{THF}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2.5\text{DX}$	
$\Delta N(\text{S})$	0,63	0,56	0,27	0,10	
$D_N(\text{S})$, ккал/моль	28,9	26,6	20,0	14,8	

ΔN (S)	DXTHFDMFDMSO
CuSO ₄	—0.100.45
CuCl ₂	0.100.270.450.63
CuBr ₂	0.250.400.570.86

При постоянстве органического растворителя протяженность полей кристаллизации индивидуальных органических сольватов растет по мере уменьшения жесткости доминирующей в растворе формы существования иона меди: $[\text{Cu}(\text{solv})_n]^{2+} > [\text{CuCl}(\text{solv})_m]^+ > [\text{CuBr}(\text{solv})_m]^+$. Согласно правилу Пирсона, мягкие бромосольваты меди будут преимущественно взаимодействовать с мягкими основаниями — молекулами органических растворителей.

Строение полученных кристаллосольватов было исследовано с помощью ИК спектроскопии и PCA.

CHARACTERIZATION AND SUGGESTED USAGE IN FOOD INDUSTRY OF NATURALLY DERIVED CALCIUM COMPOUNDS

Juste Trinkunaite Felsen

PhD student, 1st year

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry

Vilnius University, Vilnius, Lithuania

jtrinkunaite@yahoo.com

Health benefits of calcium compounds are widely acknowledged [1—6], health claims linking calcium and bone health in postmenopausal women were issued in Europe by The European Food Safety Authority (EFSA). An adequate intake of both calcium and vitamin D is important for bone health and is recognized as an important component of any osteoporosis prescription-drug regimen. Indeed, as part of the US Food and Drug Administration's approved labeling of all bisphosphonates used for the prevention and treatment of postmenopausal osteoporosis, correction of disorders of mineral metabolism such as calcium and/or vitamin D deficiency is mandatory before initiating therapy [7]. The risk of one or another health condition arises when people do not consume the **Recommended Daily Intake (RDI) of calcium through their daily diet**. Recent studies revealed that calcium intake is inadequate in both children and elderly people [8—10].

Calcium supplements and calcium-fortified foods are additional sources of calcium for people unable to consume sufficient dietary calcium [11, 12].

Calcium supplements are available in a variety of different calcium salts. The specific salt tends to determine application form, concentration of elemental calcium in it as well as it can affect the circumstances surrounding administration and bioavailability.

In this work naturally derived calcium containing compounds from dairy, corals, algae and/or others are analyzed and characterized using infrared (IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) analysis and scanning electron microscopy (SEM). These methods are indispensable tools in order to learn some special features of calcium compounds, identifying their composition, structure as well as describing particle size and surface morphology. From the obtained results functional properties, usage in food industry and theoretical bioavailability of the corresponding compounds are evaluated.

Literature:

- [1] Rao L. G., Khan T., Gluck G., *Biosci Biotechnol Biochem.*, 71, 336—42 (2007).
- [2] Muehrcke D. D., Shimp W. M., Aponte-Lopez. R., *Ann Thorac Surg.*, 88, 1658—61 (2009).
- [3] Bonjour J. P., Carrie A. L., Ferrari S., Clavien H., Slosman D., Theintz G., Rizzoli R., *J Clin Invest.*, 99, 1287—94 (1997).
- [4] Sharma S. V., Hoelscher D. M., Kelder S. H., Diamond P., Day R. S., Hergenroeder A., *J Am Diet Assoc.*, 110, 932—6 (2010).
- [5] Chan G. M., McElligott K., McNaught T., Gill G., *Obstet Gynecol.*, 108, 565—71 (2006).
- [6] Lau E. M., Woo J., Leung P. C., Swaminathan R., Leung D., *Osteoporos Int.*, 2, 168—73 (1992).
- [7] No authors listed, *Menopause.*, 17, 25—54 (2010).
- [8] Xingqiong M., Deborah A. K., Kun Z., Amanda D., Vicky S., Colin W. B., Richard L. P., *Nutrients*, 2, 1036—1043 (2010)
- [9] Lee Y. H., Lim Y. W., Ling P. S., Tan Y. Y., Cheong M., Lam K. S., *Singapore Med J.*, 48, 1117—21 (2007).
- [10] Vargas-Zárate M., Becerra-Bulla F, Prieto-Suárez E., *Rev Salud Publica (Bogota).*, 12, 116—25 (2010)
- [11] Ervin R. B., Wang C. Y., Wright J. D., Kennedy-Stephenson J., *Adv Data.*, 341, 1—5 (2004).
- [12] Plawecki K. L., Evans E. M., Mojtahedi M. C., McAuley E., Chapman-Novakofski K., *Prev Chronic Dis.*, 6, A124 (2009)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Cd (Er)Se И Cd (Er, Cu)Se

Золотых А. Н.

студент 1 курса магистратуры
факультет наук о материалах, МГУ имени Ломоносова
chemist1107@mail.ru
к. х. н., доц. Дорофеев С. Г.

Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют собой наночастицы полупроводника. Они являются перспективными материалами для применения в качестве биологических меток, использования в оптоэлектронных устройствах. Легирование квантовых точек различными ионами позволяет модифицировать их свойства.

В данной работе описывается синтез и исследование свойств ККТ CdSe легированных ионами эрбия и совместно ионами эрбия и меди. Медь создает уровни в запрещенной зоне полупроводникового CdSe, что может улучшить заполнение уровня эрбия.

Максимум пика люминесценции эрбия приходится на длину волны 1,55 мкм, что соответствует второму окну прозрачности в устройствах оптоволоконной связи. Но в силу того, что ионы эрбия обладают малым коэффициентом экстинкции, то помещение эрбия в квантовую точку, обладающую сильной поглощающей способностью, значительно усиливает излучение атомов эрбия.

Квантовые точки были синтезированы олеатным методом, исходными веществами были олеат кадмия и триоктилфосфинселенид. В качестве прекурсора были использованы олеат эрбия и стеарат меди. Вводилось различное количество эрбия в раствор прекурсоров перед синтезом. Полученные точки были стабилизированы олеиновой кислотой и образовывали устойчивые коллоидные растворы в неполярных растворителях.

Синтезированные ККТ были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, люминесцентной спектроскопии и UV—VIS-спектроскопии.

По данным просвечивающей электронной микроскопии образцы, полученные при добавлении небольших количеств эрбия, не отличаются по форме частиц от образцов нелегированного CdSe. Однако при избыточном количестве эрбия наблюдается образование тетраподных частиц. По-видимому, происходит блокирование определенных граней растущих точек примесью, в то время как другие грани продолжают свой рост.

Замечено существенное изменение спектра люминесценции квантовых точек, легированных эрбием по сравнению с нелегированными. С увеличением содержания эрбия в растворе у образцов наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции в видимой области спектра. В то же время наблюдается усиление люминесценции в ИК — области. Пик люминесценции приходится на первое и второе (1300 и 1550 нм) окно прозрачности в устройствах оптоволоконной связи.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННО НЕНАСЫЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С КАРБАЦИЛАМИДОФОСФАТАМИ

Каряка Н. С.

аспирантка 1 курса

кафедра неорганической химии, химический факультет,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

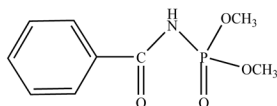
v_amirkhanov@yahoo.com

доктор химических наук, профессор Амирханов В. М.

Металлокомплексы с бидентатно-хелатирующими лигандами находят широкое применение при решении разнообразных прикладных задач: в качестве аналитических форм в биоанализе, при экстракционном разделении РЗЭ, для создания новых люминофорных материалов и др. С этой точки зрения изучение комплексов на основе карбациламидофосфатов (КАФ) — структурных гетероаналогов β-дикетонс с функциональным фрагментом $-C(O)NHR(O)<$ — является интересным и актуальным.

Трис-комплексы лантаноидов с КАФ лигандами состава LnL_3 являются координационно ненасыщенными и способны присоединять дополнительные лиганды. Изменение состава и природы ближайшего координационного окружения влияет на характер электронных спектров, что может быть использовано при создании спектральных зондов.

Нами были синтезированы и выделены в индивидуальном состоянии комплексы состава LnL_3 , где $Ln = Nd, Pr, Eu$; $HL = C_6H_5CONHPO(OCH_3)_2$ — диметилловый эфир бензоиламидофосфорной кислоты.



HL

Полученные координационные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки, хорошо растворимые в ацетоне, толуоле, метаноле, плохо растворимые в этаноле, изопропаноле, бутаноле, не растворимые в воде. Соединения исследованы методами ИК, ЯМР¹ Н, электронной спектроскопии.

Комплексообразование NdL₃ в неводных растворителях (ацетоне, метаноле и толуоле) с дополнительными нейтральными лигандами (1,10-фенантролином или 2,2'-дипиридилем) приводит к характеристичному длинноволновому смещению полос поглощения в области 420—440 нм (⁴I_{9/2}—²P_{1/2}) и в области сверхчувствительных переходов (⁴J_{9/2}—^{2,4}G_{5/2, 7/2} при 550—620 нм). Диапазон изменений значений сил осциллятора переходов в области сверхчувствительного перехода также показывает возможность использования этого параметра в качестве дополнительного при спектральном зондировании химических и биологических систем.

Проведены также систематические спектральные исследования различных модельных систем с привлечением люминесцентной спектроскопии соединений европия и тербия.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ковалева Д. С., Викулова М. А.

студенты, 3 курс

Кафедра экологии, факультет экологии и сервиса

ГОУ ВПО СГТУ, Саратов, Россия

KovalevaDianka@yandex.ru

д. х. н., проф. Гороховский А. В.

к. х. н., доцент Третьяченко Е. В.

На протяжении последних десяти лет особый интерес вызывает синтез мезопористых материалов проявляющих высокие адсорбционные свойства в сочетании с каталитической активностью. Использование для этого слоистых модификаций оксида титана и его производных, предоставляет возможность формирования различных вариантов структур с повышенной каталитической активностью. Здесь стоит отметить титанаты, интеркалированные ионами переходных металлов; допированные титанаты, в которых ряд атомов титана замещен на атомы переходных металлов и комбинированные структуры, состоящие из слоев полупроводника с относительно большими значениями ширины запрещенной зоны (оксид титана) и полупрово-

дника с относительно узкой шириной запрещенной зоны (оксиды переходных металлов).

В качестве матричного материала для интеркаляции ионов переходных металлов более привлекательно выглядят полититанаты калия. Этот класс соединений, имеющих аморфную или сильно искаженную кристаллическую структуру, состоящую из слоев, удаленных на большое расстояние, был синтезирован относительно недавно. В этой связи, целью настоящей работы было исследование процессов, протекающих при термической обработке интеркалятов, полученных обработкой полититанатов калия водными растворами солей переходных металлов (Cu (II), Ni (II), Co (II) и Fe (II)).

С использованием метода ДТА/ТГА установлено, что при нагреве полититаната калия, интеркалированного ионами различных переходных металлов (Me^{2+}), до температуры 250—290 °С происходит выделение влаги, содержащейся в порах в количестве, соответственно 9,6; 14,9; 16,5 и 20,1 масс. % при $Me = Fe, Cu, Co$ и Ni — соответственно.

Второй более слабый эндотермический пик на всех термограммах наблюдается в интервале температур 300—400 °С. Согласно данным предыдущих исследований этот пик связан с аморфизацией полититаната. В результате этого процесса, на рентгенограммах более четко выделяются слабые пики рутила, присутствовавшего в образцах исходного полититаната калия в качестве непрореагировавших примесей сырьевого материала.

При температурах выше 550 °С начинается процесс кристаллизации аморфизированного полититаната калия, содержащего интеркалированные ионы переходных металлов. Этому процессу соответствует экзотермический пик на кривых ДТА/ТГА с максимумом при 550 °С (для интеркалятов, содержащих ионы железа), 569 °С (для интеркалятов, содержащих ионы меди), 585 °С (для интеркалятов, содержащих ионы никеля) и 650 °С (для интеркалятов, содержащих ионы кобальта). Согласно данным рентгеновского фазового анализа первичная кристаллизация сопровождается образованием TiO_2 (анатаз и рутил), а также титаната соответствующего металла ($NiTiO_3$, $CoTiO_3$) с примесью $K_2Ti_4O_9$ и голандита (при интеркаляции солями кобальта) или чистого голандита (при интеркаляции солями меди).

Дальнейший нагрев приводит к перекристаллизации системы. Главным компонентом становится голандитоподобная кристаллическая фаза со структурой подобной $KTi_8O_{16.5}$. Наблюдаемые при 700—800 °С фазовые превращения могут быть связаны с конгруэнтным плавлением одной из фаз, образовавшихся при более низких температурах. На это указывает присутствие слабого эндотермического пика на термограммах с максимумом при 792 °С (для интеркалятов, содержащих ионы Co) или 823 °С (для интеркалятов, со-

держащих ионы Ni). В случае интеркалятов, содержащих ионы Cu и Fe — эти пики отсутствуют. Полученные данные позволяют предположить, что в этих условиях происходит конгруэнтное плавление титаната двухвалентного металла (CoTiO_3 , NiTiO_3), поскольку для интеркалятов содержащих Fe и Cu эти фазы, также как и эндотермические пики в этом температурном интервале — отсутствуют. Плавление сопровождается кристаллизацией с образованием голандитоподобной структуры, аналогичной $\text{KTi}_8\text{O}_{16.5}$. В случае же полититаната калия интеркалированного Fe дополнительно образуется $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. И лишь в случае полититаната калия интеркалированного медью фазовый состав системы, после низкотемпературной кристаллизации, сразу представленный практически одним голандитом — не изменяется, только увеличивается содержание рутила и снижается содержание анатаза, а при температурах выше 900 °C анатаз полностью исчезает.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ $\text{CsNdTa}_2\text{O}_7$ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДЕЙСТВИЮ РАСТВОРОВ КИСЛОТ

Корвинсон К. В.

студент, 2 курс

кафедра химической термодинамики и кинетики, химический факультет, СПбГУ,
Санкт-Петербург, Россия
korvinson@gmail.com
аспирант, Числов М. В.

Протонированные формы слоистых перовскитоподобных оксидов, или твердые кислоты, давно привлекают к себе внимание исследователей. Связано это с целым рядом физико-химических свойств, характерных для водородзамещенных аналогов слоистых оксидов. Однако в первую очередь подобные твердые кислоты представляют интерес в качестве прекурсоров для проведения низкотемпературных ионообменных реакций.

Водородсодержащие слоистые оксиды получают путем обработки раствором кислоты исходного слоистого соединения, содержащего щелочной или щелочноземельный металл в межслоевом пространстве кристаллической структуры с полным катионным упорядочением. В литературе описаны случаи получения, в зависимости от выбранного исходного соединения и условий проведения опыта, как полностью, так и частично замещенных соединений.

Оксид $\text{CsNdTa}_2\text{O}_7$ рассматривается как один из перспективных фотокатализаторов в реакциях разложения воды на кислород и водород под действи-

ем солнечного света. Именно поэтому исследование устойчивости данного соединения по отношению к действию водных растворов кислот имеет важную практическую ценность. Получение HNdTa_2O_7 из $\text{CsNdTa}_2\text{O}_7$ в качестве прекурсора для соединений ряда MNdTa_2O_7 , как альтернативы высокотемпературным ионообменным реакциям в расплаве солей, позволит сократить энергозатраты. Таким образом, открывается возможность энергосберегающего метода получения широкого спектра замещенных фаз, прямое получение которых ограничивается их термической устойчивостью.

В задачи данной работы входили синтез слоистого перовскитоподобного оксида $\text{CsNdTa}_2\text{O}_7$ и изучение его устойчивости в кислых растворах с различным значением pH. Контроль за результатами синтеза и продуктами ионного обмена в растворах осуществлялся методами рентгенофазового, термогравиметрического и рентгенофлуоресцентного анализов.

Слоистый оксид $\text{CsNdTa}_2\text{O}_7$ получали по керамической технологии из стехиометрических количеств Ta_2O_5 и Nd_2O_3 с 50% избытком Cs_2CO_3 при температуре 1100 °С и подвергали воздействию растворов соляной кислоты различных концентраций при различных температурах.

Было установлено, что оксид $\text{CsNdTa}_2\text{O}_7$ устойчив при комнатной температуре в интервале pH от 4 до 2 и не подвергается каким-либо заметным структурным превращениям. Опыты при более низких значениях pH (от 1 до 0) показали, что исходное соединение вступает в реакцию обмена межслоевого катиона на протон, с образованием частично замещенного соединения $\text{H}_x\text{Cs}_{(1-x)}\text{NdTa}_2\text{O}_7 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, со степенью замещения не более 90%, поэтому дальнейшие исследования проводили в кислых растворах при более высоких температурах.

Исследование при температуре 80 °С показало, что при pH = 0 происходит полное замещение Cs^+ на H^+ с образованием HNdTa_2O_7 . В концентрированных растворах кислот помимо ионного обмена происходит вымывание Nd^{+3} из перовскитного слоя, приводящее к образованию новой фазы дефектного перовскитоподобного оксида вследствие топохимической дегидратации.

Таким образом, в ходе данного исследования были определены пределы pH, в которых $\text{CsNdTa}_2\text{O}_7$ может использоваться в фотокаталитических процессах, и выявлены условия получения его водородсодержащих производных.

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТИОЛЬНОЙ ГРУППЫ ГЛУТАТИОНА КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ В ПРИСУТСТВИИ МЕДИ

Кочура Д. М.

Студент 5 курс

Кафедра молекулярной биотехнологии, факультет тонкого органического и микробиологического синтеза, СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

anbelyaev@gmail.com

д. х. н., проф. Беляев А. Н.

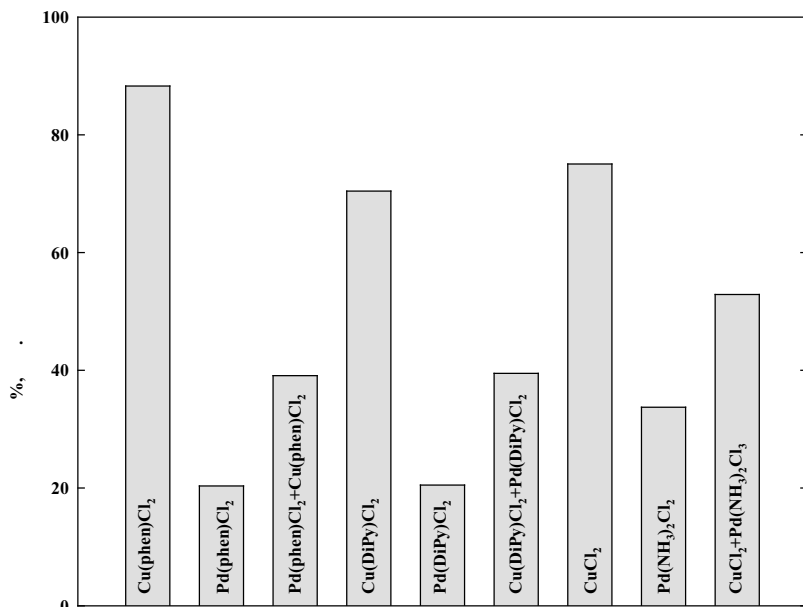
Одним из наиболее важных свойств тиольных групп серосодержащих белков или пептидов является их окисление с образованием дисульфидных сшивок. При этом нарушение баланса между восстановленной (-SH) и окисленной (-SS-) формами в составе цистеинов эволюционно-консервативных доменов белков в биологических средах организма млекопитающих (т. н. тиол-дисульфидный статус) сопряжено с различными острыми и хроническими заболеваниями. Регулятором этого процесса служит трипептид: γ -глутамилцистеинилглицин — глутатион (GSH), содержащийся в клетке в концентрации ~5 мМ. Однако реакции с его участием достаточно медленны и катализируются ферментами, в том числе и металлсодержащими, молекулами которых могут служить координационные соединения.

В данной работе рассмотрено влияние би- и полиядерных тиолатмостиковых комплексов палладия (II) [1] и меди (I) [2, 3], образующихся в растворах GSH и их совместное действие на реакцию селективного гомогенного окисления тиолатных групп субстрата (RSH) пероксидом водорода. Оценку эффективности каталитического действия тиолатмостиковых комплексов палладия и меди на процесс окисления тиолов устанавливали по скорости накопления окисленных, дисульфидных форм, определяемых методом ВЭЖХ при сопоставлении с *цис*- [Pt (NH₃)₂Cl₂], активность которого принимали за условный ноль.

На основе результатов квантово-химических расчетов, выполненных методом DFT в B3LYP в полноэлектронном базисе 6—31G** (расчеты выполнены доц. кафедры неорганической химии СПбГТИ Паниной Н. С.), предложены возможные механизмы реакций, как для комплексов меди и палладия, так и для смешанного Cu-Pd катализатора.

Расчеты показали, что в каталитических системах на основе биядерных комплексов палладия (II) с остовом (NH₃)₂Pd (μ -SR)₂Pd (NH₃)₂ в водных растворах в присутствии ионов меди (II) **будет происходить формирование промежуточного, смешанного Cu-Pd биметаллического центра (активированно-**

го комплекса), далее диспропорционирующего на тиольный комплекс меди (I) и смешанновалентный биядерный комплекс палладия (II, IV) $(\text{NH}_3)_2\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{-SR})_2\text{Pd}^{\text{IV}}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2$.



Относительная эффективность катализаторов на основе комплексов палладия (II), меди (II) и систем Pd-Cu в реакции окисления глутатиона пероксидом водорода.

Литература:

- [1] Еремин А. В., Ваулина Д. Д., Степанова М. А. и др. *ЖОХ*, **81**, 194—200 (2011).
- [2] Rigo A., Corazza A., Luisa di Paolo M. et al. *J. Inorg. Biochem* **98**, 1495—1501 (2004).
- [3] Pena M. J., Alarcon I., Lopez V.. *Electrochimica Acta* **35**, 47—53 (1990).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНИЛЬНЫХ ЗОЛОТОМЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ДИФОСФИНЫМ ЛИГАНДОМ 1,4-БИС (ДИФЕНИЛФОСФИНО)БУТАНОМ

Критченков И. С.

студент, 4 курс,

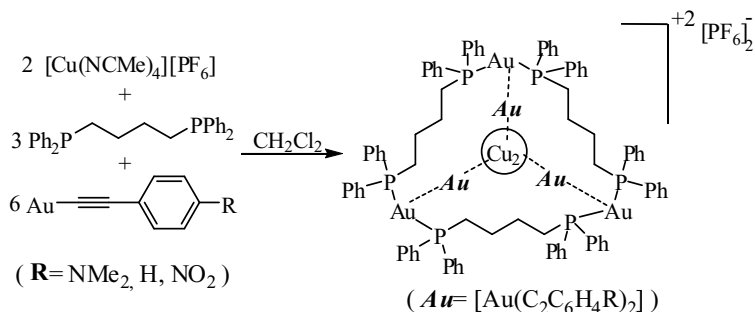
кафедра неорганической химии, химический факультет, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия,

ilya_sergeich@mail.ru.

к. х. н., Крупеня Д. В.

Ранее в нашей лаборатории был синтезирован новый класс гетерометаллических золотомерных комплексов на основе дифосфиновых и алкинильных лигандов с общей формулой $[Au_6Cu_2(C\equiv C-C_6H_4-R)_6(PPh_2-C_6H_4-PPh_2)_3][PF_6]_2$. Эти соединения являются яркими люминофорами с квантовым выходом фосфоресценции до 96% [1].

В настоящей работе представлен синтез нового класса подобных гетерометаллических золотомерных комплексов на основе другого дифосфинового лиганда — 1,4-бис (дифенилфосфино)бутана. По следующей общей схеме:



с высокими выходами (~90%) были синтезированы три новых гетерометаллических комплекса.

Полученные соединения были охарактеризованы при помощи 1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии и ESI⁺ масс-спектрометрии. Структура одного из продуктов в твердой фазе была определена методом РСА. Для всех синтезированных соединений были измерены спектры поглощения, возбуждения и люминесценции в растворе, а также определено время жизни возбужденного состояния.

Литература:

- [1] Igor O. Koshevoy, Yi-Chih Lin, Antti J. Karttunen, Pi-Tai Chou, Pirjo Vainiotalo, Sergey P. Tunik, Matti Haukka, Tapani A. Pakkanen, *Inorganic Chemistry*, **48** (5), 2094—2102, (2009)

**ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ СЛОИСТО-ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОГО
СЛОИСТОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО
ПОЛИ- И ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Кудашев С. В.

аспирант, 3 курс Кафедра аналитической, физической химии и физико-химии полимеров, химико-технологический факультет, ВолгГТУ, Волгоград, Россия kudashevsv@yandex.ru д. х. н., проф. Рахимова Н. А.

Одним из эффективных путей разработки новых типов материалов является создание полимерных композитов, включающих неорганическую фазу, прикладной интерес использования которых состоит в улучшении физико-механических и эксплуатационных показателей [1]. Для создания полимерных композитов на основе органоглин используют слоистые природные неорганические структуры, такие как Na^+ -монтмориллонит (Na^+ -ММТ). Размеры неорганических нанослоев составляют порядка несколько сотен нм в длину и 1 нм в ширину [1, 2]. Таким образом, соотношение линейных размеров частиц глин достаточно велико.

Модифицированный Na^+ -ММТ, т.е. органоглина, лучше совмещается с полимерами, образуя наноструктурированные слоисто-полимерные композиты [1, 4]. В качестве модификаторов Na^+ -ММТ использовались полифторированные спирты (ПФС) типа $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ со степенью теломеризации $n=2-5$ [1, 2]. **В связи с чем, учитывая высокую анизотропию формы слоистого алюмосиликата, целью работы является получение органофильного гидрофобного Na^+ -ММТ путем модификации его ПФС для последующего введения полифторсодержащего ММТ-композита в поликапроамид и полиуретаны.**

Структурные характеристики образцов Na^+ -ММТ, обработанных ПФС, а также полимерных композитов оценивали методами порошковой дифрактометрии, малоуглового рентгеновского рассеяния, ИК-Фурье спектроскопии и атомно-силовой сканирующей зондовой микроскопией. Теплофизические свойства композитов оценивали, анализируя кривые дифференциально-термического анализа и термогравиметрии [1—3].

Установлено, что модификация Na^+ -ММТ ПФС сопровождается их интеркаляцией (внедрением) в нанопространства Na^+ -ММТ и образованием органо-минеральных наноструктур [1—3].

Введение полифторированного Na^+ -ММТ в поликапроамид приводит к особенно низким значениям коэффициента трения. Введение полифторсодержащего Na^+ -ММТ в полидиенуретановые эластомеры способствует повышению седиментационной устойчивости композиций, термо-, свето-, гидrolитической устойчивости при стабильном повышении адгезионных, физико-механических и динамических характеристик модифицированных полиуретанов по мере возрастания длины перфторуглеродной цепи ПФС. Это определяет возможность применения полидиенуретановых эластомеров, модифицированных полифторсодержащим ММТ, для получения спортивных тренировочных покрытий [1—3].

Литература:

- [1] Рахимова Н. А., Кудашев С. В. // Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. № 2 (62)/ВолгГТУ.-Волгоград, 2010. С. 49—53.
- [2] Рахимова Н. А., Кудашев С. В. // Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. № 2 (62)/ВолгГТУ.-Волгоград, 2010. С. 53—57.
- [3] Новаков И. А., Рахимова Н. А., Нистратов А. В., Кудашев С. В., Титова Е. Н. // Материалы XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2010» (29 июня — 2 июля 2010 г.) / ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2010. С. 431.

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГЕКСАЯДЕРНОГО СМЕШАННОВАЛЕНТНОГО ТРИМЕТИЛАЦЕТАТНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА (II, III)

Кузнецов В. А.

аспирант, второй год обучения
кафедра неорганической химии

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,

Санкт-Петербург, Россия

kuzwork@mail.ru

д. х. н., Беляев А. Н.

Ранее было показано, что решающую роль в формировании металлсодержащего остова триметилацетатных комплексов кобальта (II, III) играет природа растворителя. В неполярных растворителях характерно образова-

ние четырех- и шестиядерных комплексов, при проведении синтеза в полярных растворителях образуются четырнадцатиядерные комплексы кобальта (II, III).

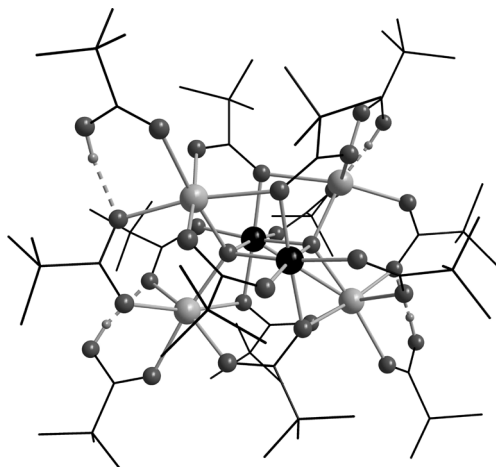


Рис. Молекулярная структура комплекса I (пунктиром показаны водородные связи).

В данной работе установлено, при взаимодействии 'ацетата кобальта (III)' с триметилуксусной кислотой и последующей обработке полученного зеленого остатка бензолом выделяется шестиядерный комплекс $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{O})_2(\mu_3\text{O}_2\text{C}\text{Bu}^t)_4(\mu\text{O}_2\text{C}\text{Bu}^t)_6(\text{Bu}^t\text{CO}_2\text{H})_4] 1/2\text{C}_6\text{H}_6$ (I), состав которого установлен с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА). Полученное соединение было охарактеризовано данными элементного анализа, ИК, РФЭС и электронной спектроскопии.

Согласно РСА комплекс I кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. *P*-1, $a = 15.569(2) \text{ \AA}$, $b = 22.524(3) \text{ \AA}$, $c = 28.675(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.215(3)^\circ$, $\beta = 104.416(3)^\circ$, $\gamma = 94.518(3)^\circ$, $V = 9053(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R(I > 2\sigma(I)) = 6.54\%$.

Данные РФЭС и РСА позволяют сделать вывод, что комплекс I смешанновалентный и валентно-локализованный. Центральный фрагмент молекулярной структуры гексаядерного комплекса I составляют два атома кобальта Co^{III} , соединенные двумя мостиковыми атомами кислорода (рис.), каждый из которых связан с двумя периферическими атомами кобальта Co^{II} . В результате образуется остов $\{\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{O})_2\}^{10+}$. К атомам кобальта дополнительно координированы шесть бидентатно-мостиковых и четыре тридентатно-мостиковых триметилацетатных лигандов. Четыре молекулы

триметилуксусной кислоты завершают октаэдрическое окружение периферических атомов кобальта.

ПОСЛОЙНЫЙ СИНТЕЗ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА НАНОСЛОЕВ ВАНАДАТОВ ЖЕЛЕЗА (II, III)

Кукло Л. И.

Магистрант, 2 курс

Кафедра химии твёрдого тела, химический факультет,

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

lenkuklo@mail.ru

научный руководитель д. х. н. Толстой Валерий Павлович

Как известно, среди методов синтеза нанослоев особое место занимают методы, которые дают возможность получать слои по методике “слой-за-слоем”, так как при подобном синтезе, в принципе, существует возможность сравнительно прецизионно регулировать толщины слоев и получать мультислои, состоящие из отдельных слоев различного химического состава.

Целями настоящей работы являлись изучение особенностей синтеза нанослоев ванадатов железа (II, III) и исследование их состава и морфологии. Данные соединения находят применение в качестве электродов **Li-ионных** источников тока, электрохромных материалов, катализаторов и т. д.

На первом этапе работы была разработана и изготовлена оригинальная проточная установка синтеза, которая дает возможность проводить в автоматизированном режиме синтез нанослоев методами ионного (ИН), ионно-коллоидного (ИКН) и коллоидного наслаиваний (КН). Испытания установки на примере синтеза нанослоев Fe_xVO_3 показали ее эффективность при синтезе слоев в результате 100 и более циклов обработки реагентами.

В соответствии с разработанной методикой синтеза в данной установке подложку поочередно и многократно обрабатывали раствором одной из солей железа, отмывали от его избытка растворителем, затем выдерживали в растворе ванадата аммония и снова промывали. При выборе оптимальных условий синтеза варьировали концентрацию и pH растворов реагентов и промывных жидкостей.

Как установлено из данных сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и ИК-Фурье спектроскопии состав и морфология синтезированных слоев определяется природой используемых реагентов и условиями обработки ими подложки. В частности, для одного из режимов обработки были получены слои $Fe_{0,5}VO_3$.

ПРОЦЕССЫ ИСПАРИЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ВАНАДИЯ (III) В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Кутузова М. Е.

студент, 5 курс,
кафедра общей и неорганической химии, химический факультет,
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: markute@yandex.ru,
д. х. н. Столярова В. Л.

Информация о поведении V_2O_3 при высоких температурах представляет значительный интерес для получения ванадия из шлаков в металлургии, а также в экологии для предотвращения выброса в атмосферу продуктов его испарения наряду с другими тяжелыми металлами.

В настоящей работе исследованы процессы испарения и термодинамические свойства расплавов системы $CaO-MgO-Al_2O_3-V_2O_3-SiO_2$. Процессы испарения и термодинамические свойства индивидуального оксида ванадия (III) были изучены нами ранее. Содержание оксидов в расплавах указанной системы в зависимости от основности приведено в таблице 1.

Таблица 1

**Содержание оксидов в изученных расплавах системы
 $CaO-MgO-Al_2O_3-V_2O_3-SiO_2$, где x — мольная доля оксидов в образцах**

№ образца	$x(V_2O_3)$	$x(CaO)$	$x(MgO)$	$x(Al_2O_3)$	$x(SiO_2)$	Основность образца (B)*
1	0,01	0,30	0,195	0,120	0,375	1,00
2	0,02	0,30	0,190	0,115	0,375	1,00
3	0,03	0,30	0,145	0,150	0,375	0,85
4	0,04	0,38	0,160	0,040	0,380	1,29
5	0,04	0,42	0,090	0,100	0,350	1,13
6	0,04	0,42	0,180	0,060	0,300	1,67
7	0,04	0,46	0,170	0,043	0,287	1,91
8	0,04	0,48	0,180	0,033	0,267	2,20
9	0,04	0,48	0,180	0,060	0,240	2,20
10	0,024	0,505	-	-	0,471	1,07

* — основность рассчитана по формуле: $B = \frac{x_{CaO} + x_{MgO}}{x_{SiO_2} + x_{Al_2O_3}}$.

Данная работа выполнена методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при испарении из сдвоенной вольфрамовой эффузионной камеры. В качестве стандарта для калибровки аппаратуры было выбрано золото, рекомендованное IUPAC в качестве стандарта давления.

В масс-спектрах пара над расплавами исследуемой системы в температурном интервале 1875—2100 К при ионизирующем напряжении 25 В были идентифицированы следующие ионы VO^+ , VO_2^+ , O^+ , WO_2^+ , WO_3^+ . Установлено, что все указанные ионы являются молекулярными. Наличие в масс-спектре пара над изученными расплавами ионов WO_2^+ и WO_3^+ связано с процессом взаимодействия исследуемых образцов с материалом камеры. Были получены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара VO , VO_2 и O над расплавами системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Активности оксида ванадия (III) в расплавах рассматриваемой системы в зависимости от температуры были определены методом сравнения ионных токов. В результате были получены зависимости активности V_2O_3 от основности расплавов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температурах 1900 К, 2000 К и 2100 К. На рисунке 1 приведена одна из указанных зависимостей при температуре 1900 К.

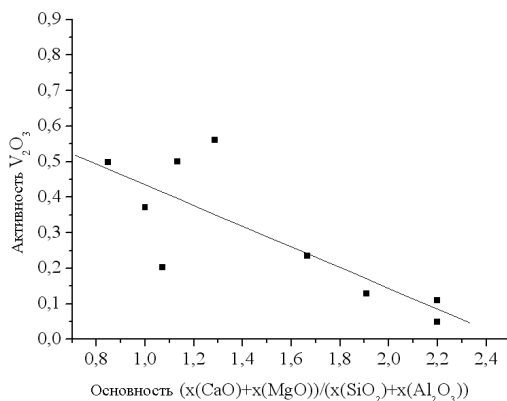


Рис 1. Зависимость активности V_2O_3 от основности расплавов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1900 К

Результаты проведенного исследования расплавов, содержащих V_2O_3 , представляют значительный интерес для оптимизации состава шлаков при производстве высоколегированных сталей, при получении силикатных ма-

териалов с заданными свойствами, а так же для моделирования термодинамических свойств многокомпонентных расплавов.

BINUCLEAR LANTHANIDE COMPLEXES WITH CAPH'S LIGANDS: CRYSTAL STRUCTURE AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

Litsis O. O.

postgraduate

inorganic chemistry department, faculty of chemistry

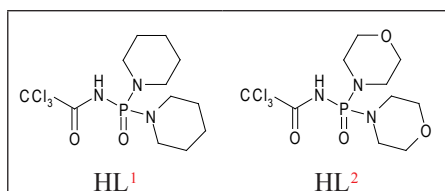
Taras Shevchenko Kyiv State University, Ukraine

v_amirkhanov@yahoo.com

doctor of chemistry, professor Amirkhanov V. M.

Synthesis and investigation of complex compounds with β -diketone type chelating ligands is one of the fundamental directions in modern inorganic chemistry. Such complexes with lanthanides attract much attention due to its practical usage possibilities as spectral probes in biological systems [1], luminescent sensors [2] *etc.* Lanthanide complexes of composition LnLig_3X (were Lig — β -diketonate ligand, X — additional ligand) could be used as luminescent light sources [3] and for electroluminescent diodes creation [4]. From this point of view the investigation of mixed-ligand complexes based on carbacylamidophosphates (CAPH's) — structure analogues of β -diketones — are actual.

The present work is a continuation of the carbacylamidophosphates coordination-chemical properties investigations. Binuclear complex compounds with composition

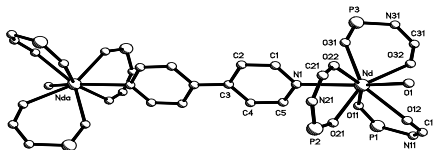


Ln_2L_6^1 ($i\text{-prOH}$)₂ (γ , γ' -Dipy) and Ln_2L_6^2 (H_2O)₂ (γ , γ' -Dipy), HL^1 —2,2,2-trichloro-N-(dipiperidin-1-yl-phosphoryl)acetamide, HL^2 —2,2,2-trichloro-N-(dimorpholin-1-yl-phosphoryl)acetamide, Ln = La, Ce-Nd, Sm-Lu, Y were synthesized and investigated.

The synthesized compounds are isostructural according to powder X-ray diffraction studies. The complexes structures in solutions and solid state were investigated with NMR (^1H and ^{31}P), IR- and electronic spectroscopies. Luminescent

analysis of europium compounds was carried out at 293, 77 and 4 K in the range 480—740 nm.

The complexes Nd_2L^1_6 ($i\text{-prOH}$)₂ (γ , γ' -Dipy) and Nd_2L^2_6 (H_2O)₂ (γ , γ' -Dipy) were investigated with single crystal X-ray diffraction analysis. Indicated compounds have dimeric structures.



The γ , γ' -dipyridine performs the bridge function by coordination to two neodymium ions and connecting them in dimer. Three CAPH⁻ anions coordinate in bidentate-chelate manner through oxygen atoms of carbonyl and phosphoryl groups, building planar metal cycles with central atom. Eighth position in coordination sphere occupied with isopropanol (in HL¹ complex) or water (in HL² complex) molecule. Coordination sphere of neodymium ions has been interpreted according to geometrical criteria [5] for eight-crowned polyhedrons as distorted twocapped trigonal prism.

Literature:

- [1] Bünzli J.-C. G., Piquet C. *Chem. Rev.*, **102** (6), 2389 (2002)
- [2] Sokolnicki J., Wiglusz R., Radzki S., Graczyk A., Legendziewicz J. *Opt. Mater.*, **26**, 199 (2004)
- [3] Krupa J.-C., Queffelec M. *J. Alloys Compd.*, **250**, 287 (1997)
- [4] Kido J., Okamoto Y. *Chem. Rev.*, **102**, 2357 (2002)
- [5] Порай-Кошиц М. А., Асланов Л. А. *Журн. Структурной химии*, **15** (6), 1463—1465 (1972).

СИНТЕЗ НАНОСЛОЕВ ФОСФАТА ЛАНТАНА МЕТОДОМ ИОННО-КОЛЛОИДНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Лобинский А. А.

студент 2-го курса,

Семищенко Константин Борисович

аспирант кафедры ХТТ,

научный руководитель д. х. н. Толстой В. П.

Синтез слоев нанокomпозитов на поверхности блочных и дисперсных подложек, как известно, лежит в основе получения новых функциональных

материалов, в частности катализаторов, сорбентов, сенсоров, люминофоров и т. д. Среди методов синтеза таких слоев особое место занимают методы, которые дают возможность получать слои по методике “слой-за-слоем”, поскольку при таком синтезе существует возможность прецизионно регулировать толщины слоев и получать мультислои, состоящие из отдельных слоев различного химического состава.

Ранее были найдены условия синтеза нанослоев методами ионного, ионно-коллоидного и коллоидного наслаивания в процессе последовательной и многократной адсорбции на поверхности подложки из растворов различных катионов, анионов и коллоидных частиц.

В настоящей работе на примере синтеза слоев LaPO_4 впервые предлагается проводить синтез путем последовательных и многократных реакций адагуляции на поверхности подложки коллоидных частиц гидроксида лантана с последующим их деструкционно-эпитаксиальным превращением в растворе фосфата натрия в фосфат лантана.

В процессе синтеза подложку поочередно и многократно обрабатывали коллоидным раствором гидроксида лантана, отмывали от его избытка растворителем, затем выдерживали в растворе фосфата натрия и снова промывали. При выборе оптимальных условий синтеза варьировали концентрацию и pH растворов реагентов и промывных жидкостей.

Как следует из данных сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и ИК-Фурье спектроскопии синтезированные слои состоит из наночастиц LaPO_4 , причем их размер можно задавать размером коллоидных частиц гидроксида лантана в его коллоидном растворе.

ЛАЗЕРНАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ.

Логунов Л. С.

студ. 4.к., Тумкин И. И., асп. 1.г.о.

Кафедра Лазерной химии и лазерного материаловедения

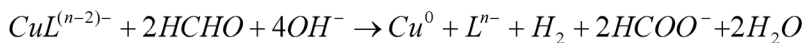
Химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Научный руководитель: к. х.н. Кочемировский В. А.

Разработка одностадийных методов металлизации, таких как лазерное осаждение металла из раствора является перспективным способом получения устройств микроэлектроники 5 и более высоких классов точности.

В основе метода лежит реакция, протекающая при нагревании локальной области раствора сфокусированным лазерным лучом [1,2]:



L-обозначение одного или нескольких лигандов комплексообразователя

Целью данной работы было исследование возможности медных дорожек на поверхности керамик Поликор ВК-96, поликор ВК-100 и стеклокерамики ситалл СТ-50—1, представляющих собой поликристаллические и стеклокристаллические материалы на основе Al_2O_3 и SiO_2 .

Структура медных дорожек на поверхности стеклокерамики исследована на электронном микроскопе с приставкой для EDX, а также измерением сопротивления на переменном токе на измерители импеданса z-2000 в диапазоне частот 20 Гц–2 МГц. Электронно-микроскопическое исследование показало возможность получения осадков с удовлетворительной топологией.

Получение непрерывных дорожек, обладающих электрической проводимостью, возможно на диэлектрических поверхностях ситалла СТ-50—1 при скорости сканирования 0,001 мм/с и концентрации медного комплекса 0,01 М. Ранее аналогичный результат был получен на полимерных поверхностях на основе стеклотекстолита FR-4.

При этом форма годографов импеданса дорожек меди на стеклокерамике соответствует последовательному соединению емкостной и активной составляющей, в то время как на полимерном материале она соответствовала параллельному соединению. Величины удельного электрического сопротивления дорожек значительно превышают сопротивление чистой меди.

По результатам работы обоснована целесообразность предварительной активации диэлектрических поверхностей перед лазерным осаждением.

Литература:

- [1] A. Manshina, A. Povolotskiy, T. Ivanova, A. Kurochkin, Yu. Tver'yanovich, D. Kim, M. Kim, and S. C. Kwon *Glass Physics and Chemistry*, **33**, №.3, 209—213 (2007)
- [2] Л. С. Логунов, И. И. Тумкин, С. В. Сафонов, Ю. С. Тверьянович, В. А. Кочемировский. Разработка и оптимизация методов лазерного осаждения медных структур на керамические и стеклокерамические подложки. *Тезисы докладов Пятой студенческой конференции «Химия, физика и механика материалов», СПбГУ, Санкт-Петербург, 2010.*

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ДИНАМИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК Co, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Маклаков С. С., Осипов А. В.

Аспирант 2 г/о
ИТПЭ РАН, Москва, Россия
squirrel498@gmail.com
к. т.н., доц. Рыжиков И. А.

Тонкие магнитные плёнки используют для создания устройств, работающих в СВЧ диапазоне. К таким устройствам относятся антенны и датчики электромагнитного излучения. Для разработки материалов, обладающих заданным резонансным поглощением СВЧ электромагнитного излучения, необходимо исследование взаимосвязи особенностей частотной дисперсии магнитной проницаемости и микроструктуры магнитных веществ. Подобные закономерности интенсивно исследуются. Актуальной задачей является проведение данных исследований применительно к конкретным методам получения магнитных плёнок.

Представлены результаты магнитных и структурных исследований плёнок кобальта толщиной 20 нм, полученных магнетронным распылением на постоянном токе. Структура плёнок исследовалась с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и рентгеновской дифрактометрии в режиме скользящего падения (GIXD). Магнитостатические свойства изучались посредством вибрационного анизометра. СВЧ магнитная проницаемость исследовалась при помощи магнитной радиоспектроскопии.

Изменение параметров нанесения даёт возможность направленного получения плёнок кобальта со значениями частоты ферромагнитного резонанса (ФМР), лежащими в интервале от 2 до 8 ГГц. Получаемые таким способом плёнки обладают нанокристаллическим строением. При увеличении характерных размеров кристаллитов от 5 до 20 нм, происходит увеличение частоты ФМР от 3 до 8 ГГц коэрцитивной силы металла от 15 до 95 Э.

Обнаруженные зависимости позволяют создавать новые подходы к получению плёнок магнитных веществ, обладающих заданными магнитными свойствами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Мандалова Б. М.

Студент 4 курс кафедры химии, естественно — географический факультет
ЗабГГПУ им. Н. Г. Чернышевского, г. Чита, Россия
mandalova.baira@mail.ru
к. б. н. доцент Лескова О. А.

Свинец и его соединения отнесены к токсичным веществам первого класса опасности. Это кумулятивный яд высокой токсичности, т. е. он постепенно накапливается в живых организмах, поскольку скорость его естественного выведения очень низка.

Органами мишенями при отравлении свинцом является кровеносная и нервная системы, почки. Менее значимый ущерб наносится желудочно-кишечному тракту. Симптомы свинцового отравления, как правило, отсутствуют. Признаком отравления является повышенное содержание ионов свинца в крови. Связываясь на поверхности клеток или проникая в них ионы свинца, могут взаимодействовать с функциональными группами белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов и других соединений, а также замещать ионы других металлов, связанных с этими группами. В результате возникают различные нарушения метаболизма, причем, обычно неясно, какие из них первичные, а какие являются следствием повреждения других процессов.

Исследования проводились на территории г. Читы в 2010 г (Забайкальский край). Нами определялось наличие соединений свинца в смывах со стен вокзала, общеобразовательной школы № 3, ЗабГГПУ, одного из магазинов города («Читинка»), статуи на площади им. Ленина [1]. На втором этапе исследований нами предпринята попытка определить соединения свинца в консервных банках из под различных продуктов питания (паштет, тушенка, рыба, молоко и молочные продукты, горошек кукуруза) [2].

Нами были получены следующие результаты. В полученных смывах не было обнаружено соединений свинца, что может быть связано с его отсутствием в атмосфере, так как в городе нет промышленных источников загрязнения. Либо на территории города не используют этилированный бензин, который, как известно, является основным поставщиком соединений свинца в атмосферу.

Второй этап исследования показал, что все консервные банки с припоями содержат примеси свинца выше допустимой нормы, допускается не более 0,04% (табл. 1). Банки, не содержащие припоя, не дали положительной

реакции на ионы свинца.

Таблица 1

Результаты анализа на примеси свинца

Консервные банки	Реакция с иодидом калия (KI)*
Фруктовый компот	+++
Рыба	+++
Горошек зеленый	+
Кукуруза сладкая	+
Паштет	+
Шпроты	+
Молоко сгущенное	++
Напитки энергетические	-
Напиток алкогольный (пиво)	-
Коктейль молочный	-

* Знаком «+» отмечается интенсивность образования окраски с иодидом калия, знаком «-» — отсутствие окраски.

Полученные результаты, возможно, связаны с нарушением технологий на производстве.

Отсутствие свинца в атмосфере еще не говорит о том, что мы защищены от заражения. Поступление данного элемента в организм в нашем городе возможно при употреблении в пищу большого количества консервированных продуктов, что увеличивает риск свинцового отравления.

Литература:

- [1] Федорова А. И., Никольская А. И. Практикум по экологии и охране окружающей среды, 35—37, 115—118, (2000)
- [2] Голеницкая, Н. А., Зубович, Е. В., Химия в школе, (№ 4), 61—64, (2009)

Планируем принять заочное участие, и просим выслать печатную версию сборника по адресу: г. Чита ул. Чкалова д.131, кв.427. индекс: 672000.

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ TiCl_4 — БЕНЗОФЕНОН

Маулиева А. Ф.

студент, 3 курс

Кафедра общей и неорганической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

albinkin10@mail.ru

к. х. н. Давыдова Е. И., к. х. н. Севастьянова Т. Н.

Комплексы тетрахлорида титана как кислоты Льюиса с основаниями Льюиса, в частности с кетонами, являются важными интермедиатами при получении диоксида титана.

В литературе описаны два соединения, образующиеся при взаимодействии TiCl_4 с бензофеноном (Ph_2CO): оранжево-коричневый комплекс состава 1:1 ($\text{TiCl}_4 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$, $t_{\text{пл.}} = 165\text{—}167^\circ\text{C}$) и желтый состава 1:2 ($\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{Ph}_2\text{CO}$, $t_{\text{пл.}} = 148\text{—}151^\circ\text{C}$) [1]. В работе [2] измерена зависимость давления пара комплексов от температуры и предположено, что аддукт $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ переходит в газовую фазу. Однако анализ состава пара авторами не проводился, и прямого доказательства существования комплексов в газовой фазе нет.

Проведенное нами ранее масс-спектрометрическое исследование состава пара над $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{Ph}_2\text{CO}$ показало, что в масс-спектре аддукта не наблюдаются ионы, содержащие связь **Ti-O**, что свидетельствует о **полной диссоциации** комплекса при переходе в пар.

Цель данной работы — установление характера процессов перехода комплексов $\text{TiCl}_4 \cdot n\text{Ph}_2\text{CO}$ в газовую фазу тензиметрическим методом.

Исследование системы TiCl_4 - Ph_2CO проводилось статическим методом с мембранным нуль-манометром с поэтапным вводом компонентов. Первоначально в мембранную камеру вводили бензофенон ($n = 2,89 \cdot 10^{-4}$ моль). Экспериментально определенная температура кипения Ph_2CO $t = 581 \pm 2$ К хорошо согласуется с литературными данными (578—582 К [3]), что свидетельствует о его чистоте.

На следующем этапе в измерительный прибор вводили TiCl_4 ($n = 1,32 \cdot 10^{-4}$ моль); при этом образовалась смесь комплексов. Результаты исследования системы TiCl_4 - Ph_2CO представлены на Рис. (нагревы 1—3). Участок «а» соответствует области насыщенного пара, «б» — ненасыщенного. Прямые соответствуют случаю перехода комплексов в пар или их диссоциации.

В области 32—82 °C **нагрева 1 (Рис.) происходит падение давления в системе с ростом температуры**, что связано с взаимодействием компонентов. Далее по мере нагревания системы давление увеличивается, так как начина-

ется испарение образовавшегося вещества.

Результаты нагрева 2 (Рис.) в области ненасыщенного пара свидетельствуют об отсутствии комплексов в газовой фазе. Следует отметить, что после данного нагрева в системе наблюдалось остаточное давление, что связано с частичным необратимым разложением вещества при нагревании. Остаточное давление было учтено при обработке данных нагрева 3 и на Рис. представлены уже исправленные значения. Для нагрева 3 (Рис.) в области «б» давление в системе значительно ниже, чем для случая полной диссоциации, что вызвано частичным разложением вещества и уменьшением количества газовых молей. Более того, отношение (P/T) непостоянно и увеличивается с ростом температуры. Эти факты свидетельствуют о деструкции комплексов выше 300 °С.

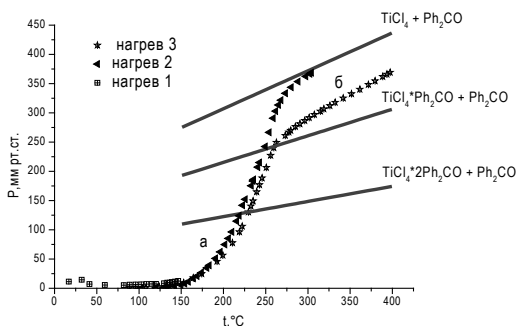


Рис. Зависимость $P = f(t)$ для системы $TiCl_4-Ph_2CO$.

Из результатов проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- комплексы диссоциируют в газовой фазе, что хорошо согласуется с выводами масс-спектрометрического исследования и опровергает модель авторов работы [2];
- аддукты растворяются в избытке лиганда;
- выше 300 °С в системе протекают процессы необратимой деструкции;
- проведенный опыт является предварительным, так как не дает возможности определения термодинамических характеристик процессов. Необходимо проведение опытов как в избытке $TiCl_4$, так и исследование индивидуальных комплексов.

Литература:

- [1] Marcos K., Amaudrut J., Devin. C. J. Chem. Research (M), 1901—1914, (1977).

[2] Hessett B., Perkins P.G.J. Chem. Soc., 3229—3234 (1970).

[3] Химическая энциклопедия. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/542.html>.

ТВЕРДЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ЦЕФАЗОЛИНА

Маякова М. Н.

Магистрант, 1 год обучения

Кафедра неорганической и аналитической химии,
химико-технологический факультет

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

v260766@rambler.ru

д. х. н., доц. Алексеев В. Г.

Цефазолин — эффективный цефалоспориновый антибиотик. Синтезированы и выделены в твердом состоянии комплексные соединения бета-лактаминового антибиотика цефазолина с Ni (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II), Al (III), Fe (III) и Er (III). **Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа** и исследованы методами ИК спектроскопии и ДСК. ИК Спектры записаны на Фурье ИК спектрофотометре Equinox 55 (Brucker) в диапазоне 4000—400 см⁻¹ для образцов в виде таблеток с КВт. Термограммы ДСК записаны в пределах 40—370 °С со скоростью сканирования 10 °С/мин в среде азота на приборе Diamond DSC (PerkinElmer). В ИК спектрах наблюдается изменение частоты и интенсивности полос поглощения антибиотиков в комплексах, а на термограммах ДСК — увеличение температуры и энтальпии разложения комплексов по сравнению с натриевой солью цефазолина. Полученные результаты говорят об образовании прочных координационных связей ковалентного характера аниона цефазолина с катионами металлов.

Комплексообразователь	Функциональные группы (донорные атомы) аниона цефазолина, участвующие в координации
Ni (II)	Тетразольный цикл (N), амидная (N)
Zn (II), Pb (II)	Тетразольный цикл (N), бета-лактамина (O)
Cd (II)	Тетразольный цикл (N), бета-лактамина (O), амидная (N)
Fe (III)	Карбоксилатная (O), бета-лактамина (O), амидная (O)
Al (III)	Карбоксилатная (O), бета-лактамина (O)
Er (III)	Карбоксилатная (O)

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2011 годы)», проект № 2.1.1/10767.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕРИИ ДИИМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt (II) С АРИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Мелехова А. А.

студентка, 4 курс

кафедра неорганической химии, химический факультет

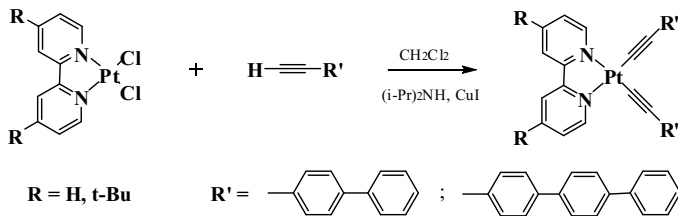
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

annet222@mail.ru

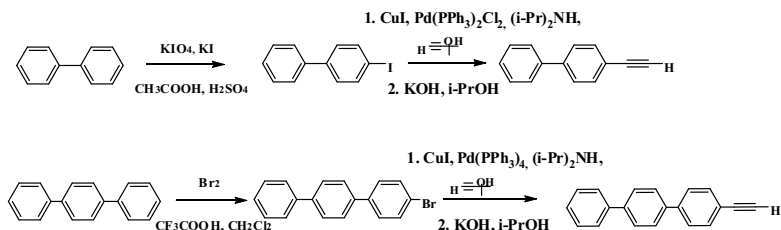
кандидат химических наук, Крупеня Д. В.

В последнее десятилетие дииминные комплексы платины, содержащие ацетиленовые лиганды привлекают к себе значительный интерес в связи с простотой их структурной модификации, ценными фотофизическими свойствами и разнообразными возможностями практического применения [1]. Подобные комплексы потенциально применимы для создания молекулярных фотохимических устройств, основанных на фотоиндуцированном разделении заряда, а также для создания фотолюминесцентных материалов. Крайне привлекательной является возможность использования такого рода соединений в органических светоизлучающих диодах (OLED) [2].

В данной работе представлены синтез, характеристика и исследование фотофизических свойств серии дииминных комплексов Pt (II) с арилацетиленовыми лигандами.



В качестве ацетиленовых лигандов были использованы дифенилацетилен и терфенилацетилен, полученные в нашей лаборатории.



Полученные комплексы были охарактеризованы с помощью ЯМР спектроскопии, ESI^+ масс-спектрометрии. Их структура и фотофизические характеристики представлены в настоящем сообщении.

Литература:

- [1] Chakraborty, S., Wadas, T. J., Hester, H., Schmehl, R., Eisenberg, R., *Inorg. Chem.* 2005, **44**, 6865—6878
- [2] Chan, S.-C., Chan, M. C. W., Wang, Y., Che, C.-M., Cheung, K.-K., Zhu, N., *Chem. Eur. J.* 2001, **7**, 4180.

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ПОЛЛУЦИТА. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ И КЕРАМИК. СВОЙСТВА

Михайлов Д. А.

аспирант, 1 год, кафедра химии твёрдого тела, химический факультет,
 ННГУ им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
 dmitry.mikhailov@mail.ru
 д. х. н., проф. Орлова А. И.

Одним из наиболее перспективных подходов обращения с токсичными отходами ЯТЦ является включение последних в экологически устойчивые моно- или полифазные матрицы. Особое место среди подобных перспективных фиксаторов компонентов РАО занимают минералоподобные керамические материалы, в т. ч. на основе силикатов и фосфатов.

Природные силикаты с трёхмерной тетраэдрической структурой типа поллуцита ($\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ или $\text{T}'[\text{T}_3\text{O}_6]$, где крупные позиции полости T' занимают атомы Cs, а каркас образуют полиэдры TO_4 , где T — небольшие по радиусу атомы Al и Si) изучены достаточно подробно. В настоящей работе изучаются соединения со структурой поллуцита, содержащие в своём

составе фосфор (вместо кремния) как элемент, часто присутствующий в технологических фракциях РАО.

Используя принцип кристаллохимического моделирования [1], рассчитали составы новых соединений со структурой поллуцита. В теоретических модельных составах, согласно принципам, описанным в работе [1], фосфор может занимать от 1 до 2 позиций каркаса. Атомы фосфора в [1] занимают 1.5, в [2] — 1, в работе [3] — 2 из 3 имеющихся позиций Т в каркасе (T [T_3O_6]). Метода золь-гель технологии применяли для соединений, описанных в [1].

Цели работы: синтез новых соединений, установление возможности золь-гель метода для получения соединений со структурой поллуцита с предполагаемой занятостью фосфором от 1 до 2 позиций Т в каркасе.

Объектами исследования были выбраны следующие составы: Cs [(Al, Fe) $_2P_1O_6$]; Cs [$Li_{0.2}Al_{1.6}P_{1.2}O_6$], Cs [$Mg_{0.4}Al_{1.4}P_{1.2}O_6$]; Cs [$Li_{0.5}AlP_{1.5}O_6$]; Cs [$Li_{0.6}Al_{0.8}P_{1.6}O_6$], Cs [$Mg_{1.2}Al_{0.2}P_{1.6}O_6$]; Cs [$Li_{0.4}Mg_{0.8}P_{1.8}O_6$], Cs [$Li_{0.8}Al_{0.4}P_{1.8}O_6$].

Синтез соединений проводили методом золь-гель технологии. К смеси соляно- и азотнокислых растворов катионов каркаса и полости добавляли осадитель — фосфорную кислоту. Полученный коллоидный раствор высушивали, шихту перетирали и прокаливали при различных температурах. Образование фазы поллуцита определяли методом РФА (LabX XRD 6000, фирма Shimadzu, Япония) порошков соединений.

Получены и охарактеризованы соединения Cs [$Li_{0.2}Al_{1.6}P_{1.2}O_6$], Cs [$Mg_{0.4}Al_{1.4}P_{1.2}O_6$]; Cs [$Li_{0.5}AlP_{1.5}O_6$]; Cs [$Li_{0.6}Al_{0.8}P_{1.6}O_6$], Cs [$Mg_{1.2}Al_{0.2}P_{1.6}O_6$] с предполагаемой занятостью атомами фосфора от 1.2 до 1.6 позиций (из 3 возможных позиций в каркасе). Установлена принадлежность полученных соединений к структурному типу поллуцита (пр. гр. I4₁23, аналог Cs [$AlSi_2O_6$]), найдены параметры элементарных ячеек. Соединения Cs [(Al, Fe) $_2P_1O_6$], Cs [$Li_{0.4}Mg_{0.8}P_{1.8}O_6$], Cs [$Li_{0.8}Al_{0.4}P_{1.8}O_6$] получить в виде монофазного продукта не удалось.

Порошки состава Cs [$Li_{0.2}Al_{1.6}P_{1.2}O_6$], Cs [$Mg_{0.4}Al_{1.4}P_{1.2}O_6$]; Cs [$Li_{0.5}AlP_{1.5}O_6$]; Cs [$Li_{0.6}Al_{0.8}P_{1.6}O_6$], Cs [$Mg_{1.2}Al_{0.2}P_{1.6}O_6$] показали высокую термическую устойчивость фосфорсодержащих соединений со структурой поллуцита. Данные РФА свидетельствуют о сохранении фазового состава образцов после обжига при температурах 1100—1300 °С (в зависимости от состава катионов полости и каркаса).

Литература:

- [1] Е. Е. Логинова, А. И. Орлова, Д. А. Михайлов, Е. Ю. Боровикова, Радиохимия, Фосфорсодержащие соединения со структурой поллуцита и радиохимические проблемы. Сообщение 1. (в редакции).

- [2] Ren X., Komarneni S., Roy D. M., Mat. Res. Bull., 25, 665—670 (1990).
[3] El-Horri N., Hammou A., Bagieut M., J. Solid State. Chem., 90, 361—366 (1991).
[4] Е. Е. Логинова, А. И. Орлова, Д. А. Михайлов и др., Радиохимия, Фосфорсодержащие соединения со структурой поллуцита и радиохимические проблемы. Сообщение 2. (в редакции).

НАНОРАЗМЕРНЫЙ ДИОКСИД ВАНАДИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Назаров Д. В.

студент, кафедра ХТТ, 4 курс
СПбГУ, химический факультет
dennazar1@yandex.ru

к. х. н. Осмоловская О. М., д. х. н. Смирнов В. М.

Диоксид ванадия, обладающий фазовым переходом типа полупроводник–металл (ФППМ), привлекает большой научный и практический интерес. Этот интерес обусловлен тем, что характеристики ФППМ в диоксиде ванадия можно варьировать за счет изменения морфологии, размеров и других параметров получаемых объектов.

В данной работе для синтеза наноразмерного VO_2 был использован метод молекулярного наслаивания (МН) — прецизионный метод синтеза наноструктур различной морфологии на поверхности монокристаллических и порошкообразных матриц, в основе которого лежит проведение ряда химических реакций исходных реагентов с функциональными поверхностными группами матрицы, которые последовательно протекают в процессе одного цикла обработки. Основным преимуществом данного метода является то, что он позволяет регулировать состав и строение получаемых нанобъектов непосредственно в ходе синтеза. В нашем случае в качестве матрицы использовался монокристаллический кремний.

Путем регулирования условий синтеза (варьируемые параметры: температура, длительность и число циклов обработки матрицы исходными реагентами) были получены двумерные и трехмерные наноструктуры диоксида ванадия на поверхности кремния.

На основании данных атомно-силовой микроскопии был предложен механизм роста наноразмерного диоксида ванадия на поверхности кремния в различных условиях синтеза. Было показано, что двумерные наноструктуры (нанопленки VO_2 различной толщины) образуются при кратковременной обработке матрицы исходными реагентами. Трехмерные наноструктуры (наночастицы VO_2 различного размера) можно получить как путем увели-

чения длительности обработки матрицы в течение одного цикла МН, так и числа проведенных циклов. Изменение температуры синтеза практически не влияет на механизм роста диоксида ванадия.

Магнитные и электрические свойства наноразмерного диоксида ванадия различной мерности на поверхности кремния были изучены методом статической магнитной восприимчивости и импедансной спектроскопии.

НАНОДИСПЕРСНЫЕ КРЕМНЕЗЕМНЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ И ТАРГЕТНОЙ ДОСТАВКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Наумышева Е. Б.¹, Галагудза М. М.²

¹ Аспирант, 2 год обучения
Кафедра Химии твердого тела, Химический факультет,
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
Helinchik@yandex.ru

² ФГУ ФЦСКЭ им. В. А. Алмазова,
Санкт-Петербург,
Россия, к. х.н. Постнов В. Н.

Направленная доставка лекарственных препаратов, закрепленных на твердотельном носителе к поврежденным тканям является одним из перспективных подходов современной фармакологии. Адресная доставка обеспечивает локальное увеличение концентрации и таргетное воздействие биологически активного соединения на зараженный участок, исключая его контакт с соседними областями и инфильтрацию в здоровые органы и ткани. Кроме того, иммобилизация малорастворимых в воде препаратов на гидрофильных кремнеземных нанодисперсных частицах способствует их легкому введению в биологические системы без угрозы нарушения гемодинамики, а также — предотвращает чрезмерно быстрое их распространение в тканях и жидкостях организма, что является отличительной чертой препаратов с пролонгированным действием.

Такой подход к созданию фармацевтических препаратов открывает новые возможности получения лекарственных форм для эффективной терапии очаговых патологий, таких как онкологические заболевания, воспалительные процессы и ишемия.

Целью представленной работы, прежде всего, являлась разработка методики синтеза нанодисперсных кремнезёмных матриц для иммобилизации биологически активных веществ, испытание биосовместимости полученно-

го носителя, исследования биodeградируемости его частиц в результате эрозии как в искусственно созданных условиях, так и *in vivo*, а также — присоединение к матрице маркерных соединений, позволяющих фиксировать распространение наночастиц в среде живого организма и распределение их по органам.

В качестве исходных нанодисперсных матриц использовали аэросилы А-380, А-300, А-175. Разработанная методика химического модифицирования аэросила включает в себя следующие последовательные стадии: хемосорбцию 3-аминопропилтриэтоксисилана, гидролиз непрореагировавших алкоксигрупп, присоединение 3- (Вос-амино)октановой кислоты в качестве спейсера, деблокирование, депротонирование. Хемосорбцию 3-аминопропилтриэтоксисилана проводили в реакторе проточного типа со стационарным слоем носителя в среде сухого азота при температуре 220 °С, при этом был использован метод молекулярного наслаивания [1]. Для создания спейсера применяли методики твердофазного синтеза пептидов на кремнеземных матрицах [2]. Образование пептидной связи проводили карбодиимидным методом, используя раствор дициклогексилкарбодиимида в диметилформамиде. Полученные таким образом нанодисперсные кремнеземы с привитыми спейсерами использовали для иммобилизации флуоресцеина, который широко применяется в качестве маркерного соединения, а также для проведения иммобилизации Zn-протопорфирина, используемый для фотодинамической онкотерапии, — присоединение в обоих случаях проводили карбодиимидным методом. Кроме того, глутаральдегидным методом была осуществлена иммобилизация брадикинина, обладающего кардиопротективными свойствами.

Результаты исследований, проведенных на кафедре химии твердого тела химического факультета СПбГУ совместно с сотрудниками ФЦСКЭ им. В. А. Алмазова, показали хорошую биосовместимость наночастиц аэросила, их способность к биodeградации, избирательному накоплению в зоне повреждения, и дают основания считать нанодисперсные кремнеземы перспективными носителями для адресной доставки кардиопротекторов в ишемизированный миокард, позволяя рассматривать методику получения подобной матрицы как путь для создания новых лекарственных препаратов при лечении болезней сердца.

Литература

- [1] Направленный синтез твердых веществ/Под ред. В.Б. Алесковского. Л. Изд. ЛГУ, 1983. Вып. 1, 196 с.
- [2] В.Н. Постнов/Сб. химия твердого тела. Химические проблемы создания новых материалов. Под ред. И.В. Мурина — Санкт-Петербург. СПбГУ, 2003, С. 207—249.

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ Cu^{2+} ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КРАСНОМ ШЛАМЕ

Орлов С. Н.

Магистрант, 1 курс

Кафедра неорганической химии, химический факультет, СПбГУ

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Orlov.S.N.1989@yandex.ru

К. х. н., доц. Скрипкин М. Ю.

д. х. н., проф. Бурков К. А.

Химическое загрязнение воды является актуальной проблемой для большинства промышленно развитых стран. Одним из способов очистки промышленных стоков является сорбция загрязнителей на минеральных веществах, в частности отходах различных производств. Для достижения оптимальных сорбционных свойств соответствующие вещества подвергаются химической модификации. В данной работе анализируется сорбционная способность красного шлама — отходов глиноземного производства — по отношению к ионам меди.

Из анализа литературы известно, что модифицированный красный шлам является эффективным сорбентом как для катионов, так и для анионов. Первые исследования по удалению анионов из воды при помощи красного шлама относятся к 1977 году. Группа японских ученых [1] показала, что по способности сорбировать фосфат-анионы модифицированный красный шлам не уступает лучшим существующим сорбентам. В работе Лопеса [2] (1998 год) была исследована возможность извлечения катионов тяжелых металлов из сточных вод колоночным методом. Эффективность данного процесса составила от 56 до 100% в зависимости от катиона.

Состав красного шлама, полученного на различных предприятиях, существенно отличается и, следовательно, отличаются его сорбционные и химические свойства. В настоящей работе представлены результаты исследования свойств российского красного шлама, полученного с Бокситогорского глиноземного комбината.

Особенностью данного исследования является новый способ модификации, заключающийся в том, что обработка красного шлама проводится при помощи кислой соли — гидросульфата натрия — а не минеральных кислот, как в большинстве известных методик, что позволяет существенно снизить экологическую опасность производства.

В рамках настоящего исследования изучен элементный и фазовый состав красного шлама, его пористость, сорбционная способность по отно-

шению к катионам Cu^{2+} . Показано, что модифицированный красный шлам обладает значительной сорбционной эффективностью по отношению к катионам Cu^{2+} (более 100 мг на 1 г сорбента).

На основании рентгенофазового анализа и изучения ИК-спектров исходного и модифицированного красного шлама сделан вывод о протекающих в процессе модификации химических процессах, определяющих повышенные сорбционные способности вещества.

Отдельным вопросом исследования является выделение вклада различных фаз, входящих в состав красного шлама, в его сорбционную способность. Для его решения проведен эксперимент по изучению сорбции катионов Cu^{2+} на соответствующих чистых веществах (CaTiO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$).

Литература:

- [1] Shiao, S. J., Akashi, K. Phosphate removal from aqueous solution from activated red mud//J. Water Pollut. Control Fed. — 1977. — Vol.49, № 2 — P.280—285.
- [2] Lopez, E., Soto, B. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment//Water Res. — 1998-Vol.32, № 4 — P.1314—1322.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛЬЦИЕВОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ЛИТИЯ И МЕДИ

Погосова М. А.

студентка 5 курса

кафедры неорганической химии

химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, РФ

nanaika-muse-999@yandex.ru

д. х. н., проф. Казин П. Е.

Впервые соединение на основе стронциевого гидроксиапатита с наличием ионов меди в гексагональных каналах было получено в лаборатории неорганического материаловедения в 2001 году. Методом рентгеноструктурного анализа была установлена интересная особенность данного материала. Она заключается в том, что ионы меди занимают позиции атома водорода (в гексагональных каналах), а не позиции металла в матрице гидроксиапатита (см. рис. 1). В результате легирования полученный материал приобрел фиолетовую окраску. В связи с этим, он уже нашел свое применение в качестве пигмента. Также было обнаружено появление яркой окраски кальциевого и бариевого гидроксиапатита после введения ионов меди (ма-

линовый и голубой соответственно). Так, параметры решетки матрицы влияют на цвет. Изменяя содержание ионов меди в гексагональных каналах, можно варьировать интенсивность окраски. Как видно, с уменьшением ионного радиуса металла исходного апатита цвет смещается в красную область. На сегодняшний день существует проблема, связанная с составом распространенных желтых пигментов. Многие из них основаны на соединениях кадмия и свинца, токсичность которых сильно сужает сферу его использования, и пагубно влияет на окружающую среду при разложении. Таким образом, становится интересно, насколько возможно расширить спектр окраски пигментов на основе апатита.

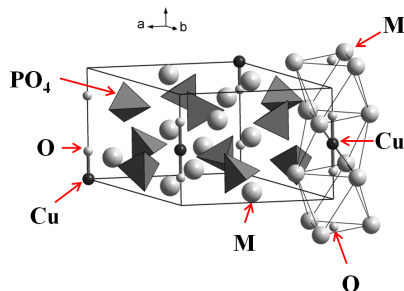


Рис. 1. Структура апатита (M = Ca, Sr или Ba), легированного ионами меди.

В данной работе была проведена попытка сместить спектр окрашивания в оранжево-желтую область путем уменьшения параметров решетки. Для этого были получены две серии образцов на основе кальциевого гидроксиапатита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) состава: $\text{Ca}_{4,5}\text{Li}_{0,5}(\text{PO}_4)_3\text{O}_{0,5}\text{H}_{0,5-x-\delta}\text{Cu}_x$ и $\text{Ca}_5\text{Li}_{0,5}(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{0,5-x-\delta}\text{Cu}_x$, где $X = 0$ и $0,3$. Вопреки ожиданиям, полученный материал приобрел малиново-фиолетовую окраску. Материалы были проанализированы при помощи методов РФА и спектроскопии диффузного отражения. Фазовый анализ показал наличие порядка 65 масс. % фазы со структурой апатита во второй серии образцов, тогда как в первой серии фазы апатита не наблюдалось. Помимо фазового анализа было проведено уточнение структуры методом МНК, которое продемонстрировало рост параметров элементарной ячейки при введении ионов лития. Таким образом, малиново-фиолетовый цвет полученного материала, возможно, обусловлен проникновением ионов лития в гексагональные каналы апатита, чего ранее не наблюдалось. С целью достижения однофазного материала был проведен синтез новых серий образцов с немного измененным (с учетом предыдущих результатов РФА) составом: $\text{Ca}_{5,2}\text{Li}_{0,3}(\text{PO}_4)_3\text{O}_{1,7}\text{H}_{1,7-x-\delta}\text{Cu}_x$ и $\text{Ca}_{5,3}\text{Li}_{0,2}(\text{PO}_4)_3\text{O}_{1,7}\text{H}_{1,8-x-\delta}\text{Cu}_x$, где $X = 0, 0,1$ и $0,3$. Методом РФА было показано, что полученные образцы представля-

ют собой практически чистую фазу апатита, помимо которой были зафиксированы только следы оксида кальция CaO. При этом увеличение количества меди X приводит к увеличению параметров элементарной ячейки.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРАМИ $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ И ЛАНГБЕЙНИТА

Смелова Н. А., Михайлов А. Н.

студент, 5 курс,

Кафедра химии твёрдого тела, химический факультет, ННГУ

им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

smelova.n@gmail.com

д. х. н., проф. Орлова А. И.

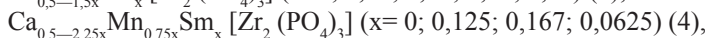
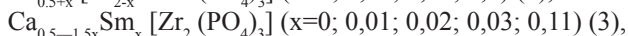
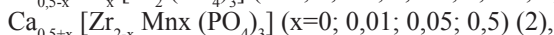
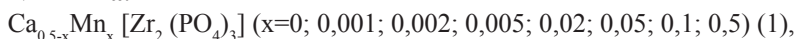
При разработке люминофоров для твердотельных источников белого света перспективными являются материалы на основе фосфатов, и среди них фосфаты со структурами типа $\text{Na}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ (NZP) и лангбейнита $\text{K}_2[\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]$ (Lb).

Для соединений таких структурных форм, характерным является наличие широкого изоморфизма катионов и анионов, при этом возможным является вхождение в состав катионов d-, f- элементов, которые могут играть роль активных компонентов при свечении. Реализация разнообразных изо- и гетеровалентных замещений в кристаллографических позициях (каркасных и некаркасных) может способствовать регулируемому изменению оптических характеристик в желаемом направлении.

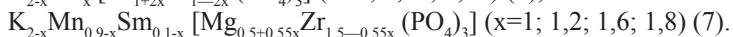
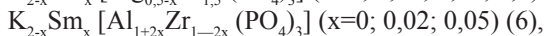
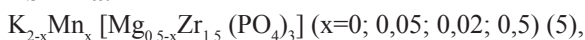
Целью настоящей работы являлось получение фосфатов, содержащих марганец и самарий, в т.ч. совместно, с ожидаемыми структурами NZP и Lb, изучение фазообразования, микроструктуры и фотолюминесцентных свойств и их зависимостей от условий синтеза.

Объектами исследования были выбраны следующие фосфаты:

NZP типа:



Lb типа:



Методы синтеза включали: золь-гель процессы, в том числе с использованием комплексообразователя (лимонная кислота), стадий этерификации (с этиленгликолем), высаливания (с этиловым и изопропиловым спиртом) с последующими этапами высокотемпературной обработки (при $T=600, 700, 800, 900^{\circ}\text{C}$), в гидротермальных условиях (автоклав, 8,9 МПа, 330°C).

Для характеристики полученных образцов и их исследования использовали методы рентгенофазового анализа (Shimadzu LabX XRD-6000), атомно-силовой микроскопии (Solver PRO P65, 10 A, Si), спектроскопии фотолюминесценции (Stanford Research Systems, Hamamatsu, при $\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ нм}$).

По данным РФА приготовленные фосфаты кристаллизовались в структурных модификациях NZP (пр. гр. R-3с) ряды 1—4, Lb (пр. гр. P₂13) ряды 5—7 и вольфрамата скандия Sc₂(WO₄)₃ (ScW, пр. гр. P₂1n) — Mn_{0,5}[Zr₂(PO₄)₃]. Рассчитаны параметры элементарных ячеек. Впервые установлен полиморфизм фосфата K₂[Mg_{0,5}Zr_{1,5}(PO₄)₃]: NZP модификация при гидротермальном синтезе, структурный тип Lb при всех вышеназванных методах.

На примере Ca[Mg_{0,5}Zr₂(PO₄)₃] (NZP) установили оптимальный режим диспергирования (в изопропиловом спирте) и методику синтеза (с использованием ортофосфорной кислоты в качестве осадителя), а для фосфата K₂[Mg_{0,5}Zr₂(PO₄)₃] (Lb) диспергирование не более 20 мин, при методике синтеза с использованием процесса этерификации и органических комплексообразователей.

В ряду Ca_{0,5-x}Mn_x[Zr₂(PO₄)₃] наблюдали морфотропный переход от NZP к ScW типу, на границе от $x=0,1$ до 0,5.

По результатам атомно-силовой микроскопии были установлены размеры частиц ($r_{\text{min}}=80 \text{ нм}$) и функции распределения частиц по размерам для фосфата состава K₂[Mg_{0,5}Zr_{1,5}(PO₄)₃] (Lb) при различном времени диспергирования и разных температурах обработки.

Из анализа спектров люминесценции следует, что изучаемые фосфаты, содержащие самарий, в т. ч. рядов 3, 4, 6, 7, характеризуются свечением в области 550—670 нм: 550—560, 600—610, 650—670 нм (NZP); 550, 610, 650 (Lb) примерно одинаковой интенсивности. Для остальных изученных рядов свечение в этой области не обнаружено.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Солоненко А. П.

аспирант второго года обучения

Кафедра неорганической химии химический факультет,

ОмГУ, г. Омск, Россия

anna.petrovna@bk.ru

Д. г. -м. н., проф. Голованова О. А.

Среди большого числа известных на сегодняшний день фосфатов кальция гидроксилapatит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), окта- и трикальция фосфат ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, соответственно), а также брушит ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) рассматриваются в качестве веществ с высоким потенциалом биоактивности и широко используются в составе биоматериалов [1—3 и др.].

Наиболее часто используемыми способами получения ортофосфатов кальция являются методы, основанные на их кристаллизации из водных растворов [4—9 и др.]. Для понимания процессов, связанных с фазовыми и химическими превращениями исследуемых солей в водных средах, и управления ими с целью получения материалов с контролируемыми/заданными свойствами важным является детальное исследование физико-химической сущности данных процессов, выявление закономерностей, определение доминирующих параметров среды (кислотности, состава, температуры, присутствия примесей и др.). Однако сложность большинства реальных процессов фазообразования (совместное влияние на процесс кристаллизации термодинамических и кинетических факторов) не позволяет решить описанные проблемы исключительно экспериментальным путем. По нашему мнению, весьма эффективными в этом отношении являются методы физико-химического моделирования и расчеты термодинамических характеристик протекающих процессов.

Цель работы — исследование термодинамических закономерностей кристаллизации ортофосфатов кальция в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при варьировании концентраций компонентов.

Метод исследования: термодинамические расчеты критериев состояния системы, возможности и условий процесса осаждения (индексы пересыщения — SI , энергия Гиббса кристаллизации — ΔG , константа реакции осаждения — K).

По результатам термодинамического моделирования равновесий в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при варьировании исходных концентраций компонентов ($\text{Ca/P} = 1.00 \div 2.00$) установлено, что в изучаемых

системах термодинамически возможна кристаллизация $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В условиях, когда $\text{Ca/P} = 1.00$ и $\text{C}(\text{Ca}^{2+}) = \text{C}(\text{HPO}_4^{2-}) = 10 \div 200$ ммоль/л, наиболее вероятно осаждение двух фосфатов кальция: при $\text{pH} \sim 4.7 \div 6.0$ и $\text{C} \geq 50$ ммоль/л — брушита, при $\text{pH} > 6.0$ и $\text{C} < 50$ ммоль/л — гидроксилapatита; в пограничной области возможна совместная кристаллизация $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

При $\text{Ca/P} = 1.33 \div 2.00$ ($\text{C}_{\text{HPO}_4} = 0.02$ моль/л, $\text{C}_{\text{Ca}} = \text{C}_{\text{HPO}_4} \cdot \text{Ca/P}$) возможность фазообразования в системе, содержащей ионы Ca^{2+} и $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, природа кристаллизующихся соединений кальция, их устойчивость, порядок, а также глубина протекания реакции осаждения определяется главным образом величиной кислотности среды. Диаграммы кристаллизации всех малорастворимых ортофосфатов кальция, осаждение которых возможно в изучаемых системах, практически инвариантны к изменению значения параметра Ca/P в растворе. При этом в интервале $\text{pH} = 4.8 \div 14$ наиболее вероятно осаждение гидроксилapatита. Брушит, трикальция фосфат и октакальция фосфат — метастабильные фазы, области их гомогенной устойчивости отсутствуют. Совместное осаждение брушита и гидроксилapatита (последний — преобладающий компонент в образующейся смеси) термодинамически вероятно в узкой области слабокислых значений pH (около 5.0) при $\text{Ca/P} = 1.33 \div 2.00$.

Литература:

- [1] Баринов, С. М. М.: Наука, 204 с. (2005)
- [2] Dorozhkin, S. V. *Materials*, № 2, p. 221—291 (2009)
- [3] Путляев, В. И. *Соровский образовательный журнал*, Т. 8, № 1, с. 44—50 (2004)
- [4] Nancollas, G. H., Wang, L. *Chem. Rev.*, v. 108, p. 4628—4669 (2008)
- [5] Вересов, А. В. Автореферат диссертации на соискание степени к. х. н. Москва, 23 с. (2003)
- [6] Ежова, Ж. А., Орловский, В. П., Коваль, Е. М. *Журнал неорганической химии*, Т. 45, № 4, с. 727—731 (2000)
- [7] Secker, M. M., Danesea, M., Derezoa, S., Valarellib, J. V., Giuletta, M., Rodriguez-Clemented, R. *Materials Research*, v. 2, № 2, p. 59—62 (1999)
- [8] Чайкина, М. В., Никольская, Ю. П. *Известия РАН*, № 12, с. 43—49 (1973)
- [9] Aia, M. A., Goldsmith, R. L., Mooney, R. W. *Industrial and engineering chemistry*, V. 53, № 1, p. 55—57 (1961)

НИР выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (ГК № 14.740.11.0548-0723).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ БРОМОКОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ (VI) В РАСТВОРАХ HBr

Стороженко М. С.

студент, 6 курс

кафедра неорганической химии,

факультет физико-математических и естественных наук

РУДН, Москва, Россия

Marina_storozhen@mail.ru

к. х. н., доц. Рудницкая О. В., к. х. н., доц. Култышкина Е. К.

Осмий отличается многообразием степеней окисления, химических форм комплексов, сложностью и неоднозначностью превращений, в том числе окислительно-восстановительных. Однако редокс-процессы с участием соединений осмия, особенно в разбавленных кислотах, изучены недостаточно.

Цель работы — спектрофотометрическое изучение поведения бромосоединений осмия (VI) в растворах HBr в присутствии восстановителей (Red = Na₂SO₃, SnBr₂; Os: Red = 1:1—1:10; C_{HBr} = 0,6 и 0,9 моль/л).

В качестве исходного соединения осмия (VI) использовали K₂ [OsO₂(OH)₄], который в растворах HBr присутствует в виде [OsO₂Br₄]²⁻ и [OsO₂(H₂O)Br₃]⁻, находящихся в равновесии. В ЭСП наблюдаются полосы поглощения при 250 и 298 нм.

Изменение в спектрах растворов системы K₂ [OsO₂(OH)₄] — HBr — Na₂SO₃ (C_{HBr} = 0,6 моль/л) свидетельствует о медленном восстановлении осмия (VI). Из бромосоединений осмия (IV) в ЭСП растворов присутствует только так называемая «зеленая» форма, характеризующаяся полосами при 260 и 420 нм, до настоящего времени не имеющая однозначного отнесения (рис. 1). При больших концентрациях Na₂SO₃ (Os: Na₂SO₃ ≥ 1:4) заметно увеличение поглощения в области > 500 нм, формирующееся в выраженную полосу с λ_{max} = 505 нм при соотношении Os: Na₂SO₃ = 1:10 (рис. 1, кривая 3), которую можно отнести к поглощению сульфитоконплекса осмия (IV).

Использование более сильного восстановителя SnBr₂ (Os: SnBr₂ = 1:1—1:2) приводит к увеличению скорости восстановления. В ЭСП свежеприготовленных растворов смеси K₂ [OsO₂(OH)₄] — HBr — SnBr₂ (C_{HBr} = 0,6 и 0,9 моль/л) только при соотношении Os: SnBr₂ = 1:1 содержится плечо около 300 нм, обусловленное поглощением осмия (VI), которое сохраняется на всем протяжении взаимодействия. Первичный продукт восстановления характеризуется спектром с λ_{max} = 383, 435 нм, отнесенному к поглощению Os (IV). Дальнейшие продукты восстановления определяются в основном концентрацией SnBr₂ и мало зависят от концентрации HBr. При соотношении

Os: $\text{SnBr}_2 = 1:1$ во времени форма с $\lambda_{\text{max}} = 383, 435$ нм переходит в «зеленую» форму; при Os: $\text{SnBr}_2 = 1:1,5$ — в $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ -ионы (в 0,9 моль/л HBr присутствует также небольшое количество $[\text{OsBr}_6]^{2-}$), а затем в «зеленую» форму (рис. 2).

При соотношении Os: $\text{SnBr}_2 \geq 1:2$ в спектрах происходит уменьшение интенсивности полос поглощения осмия (IV) и **рост полосы при 313 нм**, отнесенной к поглощению бромоккомплекса осмия (III). В 0,6 моль/л HBr восстановление до осмия (III) занимает 5 минут, а в 0,9 моль/л — 1,5 часа. Затем происходит обратный процесс окисления осмия (III) и образования $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$. Во времени в 0,6 моль/л HBr часть $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ переходит в «зеленую» форму, а в 0,9 моль/л HBr — в $[\text{OsBr}_6]^{2-}$, затем наблюдается уменьшение полос поглощения $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ и образование полос «зеленой» формы.

Следует отметить, что механизмы взаимодействия галогеноккомплексов осмия (VI) с Sn (II) в растворах HBr и HCl очень похожи [1].

Литература:

- [1] Стороженко М. С., Кулышкина Е. К., Рудницкая О. В. Тез. докл. XLV Всерос. конф. по проблемам математики, информатики, физики и химии. Секции химии. — М.: РУДН, 54—56. (2009)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИЩЕВОЙ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ СОРТА «ЭКСТРА»

Тимофеева Е. А.

студент 4-го курса, кафедра химии, ФХЭ
Владимирский государственный университет
Владимир, Россия

Научный руководитель: Орлин Н. А., к. х. н., профессор

Поваренная соль — хлорид натрия — стоит на первом месте по применению среди пищевых добавок. С уверенностью можно сказать, что это химическое соединение имеется в каждом доме, в каждой семье.

Хлорид натрия — соль № 1, как по распространению в природе, так и для жизни человека. Соль имела всегда для человека огромное значение и ценилась очень дорого. Человек всегда приправляет свою пищу солью и без этого обходиться не может.

Однако не следует забывать о том, что соль, которая продается сейчас — это не всегда только соль. Например, всем известна соль «экстра» по некоторым данным содержит соединения алюминия — элемента, не свойственного природе человека. Так же эта соль содержит гексацианоферрат калия

(E-536) — добавку, которая препятствует слеживанию и комкованию продукта.

Западные ученые утверждают, что оксид алюминия способствует развитию некоторых форм старческого слабоумия (в частности, болезней Паркинсона и Альцгеймера). Особо опасен этот продукт для людей с болезнями почек. За последнее время наши средства массовой информации неоднократно высказывали компетентное мнение, что потребление соли «Экстра» не безопасно для здоровья из-за присутствия в ней соединений алюминия. Второй компонент, входящий в состав соли «Экстра» — это комплексное соединение — гексацианоферрат калия $K_4 [Fe (CN)_6]$. Эта пищевая добавка не запрещена в России, но ее собрат — гексацианоферрат натрия $Na_4 [Fe (CN)_6]$ не имеет разрешения на его применение. С химической точки зрения свойства комплексного соединения зависит от комплексного иона. В данном случае один и тот же комплексный ион $[Fe (CN)_6]^{4-}$. О нем и пойдет речь.

Данная работа посвящена исследованию соли сорта «Экстра» на содержание в ней алюминия (III) и гексацианоферрата калия.

Объектами исследования являлись:

- Соль поваренная пищевая сорта «Экстра», ООО «соль Брянска». Россия, г. Брянск.
- «Золотой зубр», соль поваренная пищевая сорта «Экстра», ООО «Белорусская продовольственная компания», Россия, г. Москва.

Исследования проводились на кафедре химии Владимирского государственного университета.

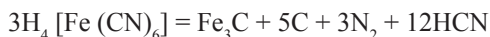
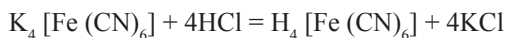
Определение алюминия проводилось фторометрическим методом. Результаты следующие. В образцах соли «Экстра», производимой как в Брянске, так и в Москве, алюминий практически отсутствует (или находится в таких незначительных количествах, что прибор сигнала не улавливает).

Сразу можно сделать вывод: опасения на возникновение какой-либо болезни из-за содержания в данной соли алюминия беспочвенны.

Определение гексацианоферрата калия проводилось фотоколориметрическим методом. Если алюминия в соли не обнаружено, то гексацианоферрат калия в соли присутствует. Его содержание в соли «Экстра» г. Брянска составляет 9,5 мг/кг продукта, а в соли «Экстра» г. Москва 7,5 мг/кг соли. Эти величины в пределах допустимых концентраций. (ПДК по гексацианоферрату калия равно 10 мг/кг).

Однако, что касается гексацианоферратов, есть одна неприятная вещь. Само вещество — гексацианоферрат калия — слаботоксично, но при взаимодействии его с водой в процессе реакции в определенных условиях могут

выделяться ядовитые газы. Их количество, как правило, не представляет серьезной опасности для здоровья. Но следует иметь в виду, что при взаимодействии гексацианоферрата с некоторыми кислотами, может выделяться значительное количество сильно токсичного газа — цианистого водорода (HCN):



Пока нет никаких данных о результатах биотестов о характере поведения пищевой добавки Е-536 при различных способах обработки вещества (жарка, варка и пр.). И хотя в пищевых продуктах гексацианоферрат калия обычно используется в малых дозах и лишь в смеси с поваренной солью, при нарушении технологии, превышении допустимой нормы в продукте, гексацианоферрат калия может представлять серьезную угрозу для здоровья человека.

Если прибавлять к пище ежедневно около 20 граммов соли, человек съедает ее в среднем в год 7—8 килограммов. К семидесятому году это количество составит полтонны. Следует задуматься, какую соль использовать: обычную каменную или соль сорта «Экстра», которая может отравлять организм цианистыми соединениями.

РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР — ТВЕРДАЯ ФАЗА В СИСТЕМАХ $CoCl_2$ — H_2O — S (S — 1,4-ДИОКСАН, N, N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД)

Тихомирова А. А.

Студент, 2 курс

Кафедра общей и неорганической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

tihomirova92@yandex.ru

к. х. н., доцент Скрипкин М. Ю., Цырульников Н. А., студент, 3 курс

На сегодняшний день проблема влияния природы солевого компонента и свойств органического растворителя на форму изотермо-изобарических диаграмм равновесия раствор — твердая фаза в трехкомпонентных системах вида соль — вода — органический растворитель и на состав и строение равновесной твердой фазы является малоизученной областью химии растворов. Вместе с тем данное направление представляет существенный интерес для разработки методов жидкофазного синтеза новых неорганического

материалов: смешанные кристаллосольваты солей переходных металлов обладают ярко выраженной каталитической активностью. Ранее в лаборатории химии растворов уже были изучены системы, содержащие соли кадмия и меди. В данной работе была поставлена задача расширения проведенных ранее исследований на системы, содержащие в виде солевого компонента CoCl_2 .

В ходе работы были исследованы системы $\text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{N}$, N-диметилформамид и $\text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - 1,4$ -диоксан, что позволило сравнить влияние свойств смесей вода — органический растворитель на растворимость соли. Было установлено закономерное понижение растворимости ионного соединения в бинарной смеси растворителей, содержащей органический компонент с уменьшением значения диэлектрической проницаемости. Данная тенденция прослеживается в ряду $\text{H}_2\text{O} - \text{N}$, N-диметилформамид — 1,4-диоксан.

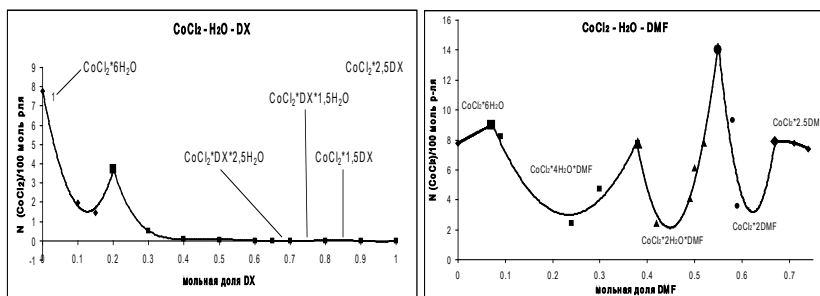
Растворитель	H_2O	DMF	DX
N, моль CoCl_2 /100 моль р-ля	7,78	7,36	0,0087
ϵ , диэлектрическая проницаемость р-ля	81,7	37,8	2,2

Растворимость при 25°C определялась методом изотермического насыщения. Анализ жидкой фазы на содержание органического компонента осуществлялся методом газовой хроматографии.

В ходе работы были оптимизированы условия разделения двухкомпонентных смесей вода — S (S — DMF, 1,4-dioxane): давление газа

растворитель	DMF	DX
t колонки в $^\circ\text{C}$	170	120

носителя 1,05 атм, скорость газа-носителя 30 мл/мин, оптимальные температуры приведены в таблице слева. Метод анализа был распространен на трехкомпонентные системы, содержащие также солевой компонент — CoCl_2 . Полученные диаграммы растворимости представлены ниже.



Особо стоит отметить факт наличия зоны расслаивания с 40 до 60 мол. % 1,4-диоксана в соответствующей тройной системе. Данное явление можно трактовать как следствие низкой способности ионов кобальта к координации молекул 1,4-диоксана, имеющего самое низкое из выбранных для исследования органических растворителей донорное число. Возможно, именно этот факт обуславливает и отсутствие стабильных на воздухе кристаллических осадков при концентрации диоксана в жидкой фазе от 5 до 20 мол. % включительно. В то же время, в системе с N, N-диметилформамидом уже с 10 мол. % наблюдается образование устойчивых смешанных кристаллосольватов состава



Все синтезированные кристаллосольваты были изучены методами химического анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. На основании анализа спектров сделан вывод о качественном составе первой координационной сферы иона кобальта и о его зависимости от свойств органического растворителя.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЭРБИЯ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ

Толстых Г. Ю.

Студентка 1 курса

кафедра неорганической химии, химического факультета СПбГУ,

Санкт-Петербург, Россия

kudrevandrei@mail.ru

канд. хим. наук — Кудрев Андрей Глебович

В настоящее время в мире ведется большое количество разработок с биологически активными комплексами, состоящих из металла и хелатных лигандов. Наиболее интересными и быстроразвивающимися являются изучения процессов взаимодействия таких комплексов с нуклеиновыми кислотами — дезоксирибонуклеиновой (ДНК) и рибонуклеиновой (РНК). Исследования в данном направлении имеют как теоретическое, так и практическое значения. Именно они и становятся основой многих противораковых препаратов.

Для исследования процессов взаимодействия хелатных комплексов металлов с биополимерами наиболее широко используются методы спектрального анализа. Эти методы базируются на свойствах веществ погло-

щать/испускать кванты света с определенной длиной волны. Исследования в данной области представляют интерес как для направленного воздействия на свойства и структуру, так и возможности биоимиджинга.

Для биоимиджинга наиболее привлекательными становятся те комплексы, которые обладают свойством люминесценции. Это свойство выбрано не случайно. Благодаря высокой чувствительности метода, можно обнаружить, произошло ли взаимодействие между комплексом и биополимером при очень низких концентрациях.

В качестве основного объекта исследования данной работы были выбраны комплексные соединения эрбия с гетероциклическими диаминами: 1,10-фенантролином и дипиридофеназином. Выбор этих соединений был обусловлен тем, что ионы редкоземельных элементов обладают известными люминесцентными свойствами, а плоские гетероциклические лиганды способны к интеркаляции между нуклеиновыми основаниями нуклеиновых кислот.

Целью данной работы является синтезировать комплексы состава M: L 1:1; измерить спектральные свойства полученных соединений в растворе; и провести апробацию синтезированных веществ на возможность использования в качестве меток для биополимеров.

Синтез комплексов эрбия с гетероциклическими диаминами осуществлялся путём сливания растворов в стехиометрических соотношениях солей эрбия со спиртовыми растворами лигандов. Были измерены электронные спектры поглощения приготовленных растворов комплексов, а также растворов комплексов в присутствии ДНК.

Предложен метод количественной интерпретации результатов спектрофотометрических кривых титрования биополимера. В основе метода лежит вычисление внутренней константы связывания лиганда биополимером и параметр кооперативности связывания. Вычисления проводились с использованием матричного метода.

НОВЫЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА ПОЛЛУЦИТА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЦЕЗИЯ И ДРУГИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

Трошин А. Н., Болдин М. С., Сахаров Н. В.

студент, 5 курс, кафедра химии твёрдого тела, химический факультет,

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

lehanich89@mail.ru

д. х. н., проф. Орлова А. И.

Одним из наиболее перспективных подходов обращения с токсичными отходами ЯТЦ является включение их в экологически устойчивые моно- или полифазные матрицы. Особое место среди подобных перспективных фиксаторов компонентов РАО занимают минералоподобные керамические материалы, в т. ч. на основе силикатов и фосфатов со структурой минералов лейцита/поллуцита и анальцима.

Современные пироэлектрoхимические технологии повышают требования к устойчивости подобных керамических матриц в условиях высоких температур, больших доз облучения, разрушительного действия расплавов щелочных элементов различного состава.

Фосфорсодержащие соединения со структурой анальцима, лейцита/поллуцита являются малоизученным, однако перспективным источником для кристаллохимического моделирования формульных и катионных составов с заранее заданными свойствами.

Целью данной работы являлось:

- синтез порошков новых фосфорсодержащих соединений со структурой анальцима и лейцита/поллуцита;
- синтез керамик методом высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания (Spark Plasma Sintering);
- исследование свойств: плотности, микротвердости, трещиностойкости, термической устойчивости керамик;
- определение устойчивости полученных соединений состава Cs $[MgAl_{0,5}P_{1,5}O_6]$ и Na_{0,5}Cs_{0,5} $[MgAl_{0,5}P_{1,5}O_6]$ в расплавах хлоридов щелочных элементов.

Объектами исследования были выбраны следующие составы: A_xCs_{1-x} $[MgAl_{0,5}P_{1,5}O_6]$, где A = Na, K, Rb; x = 0; 0,5; 0,75; 0,8; 0,9; 1,0.

Синтез соединений проводили методом золь-гель технологии. Образование фазы поллуцита определяли методом РФА (LabX XRD 6000,

фирма Shimadzu, Япония) порошков соединений. Состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (Shimadzu Lab Center XRF-1800). Спекание образцов состава Cs $[\text{MgAl}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_6]$ осуществляли на установке Dr.Sinter Model-625 (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония).

Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания (Аналитические весы ВЛР-200). Значения микротвердости (по Виккерсу) и трещиностойкости (по Палмквисту) определяли при нагрузке 100 г при помощи микротвердомера Duramin-5 «Struers».

Синтезированы и охарактеризованы соединения приведенных выше составов. Найденные границы существования твердых растворов: для Na и K $0 \leq x \leq 0,5$; Rb $0 \leq x \leq 0,9$. Установлена принадлежность полученных соединений к структурному типу поллуцита (пр. гр. I4₁23, аналог Cs $[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$), найдены параметры элементарных ячеек. Соединения A $[\text{MgAl}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_6]$, где A = Na, K, Rb приготовить в виде монофазного продукта не удалось.

Керамику спекали в вакууме (3 Па) под действием механической нагрузки (70 МПа) в области твердофазного спекания (при температурах до 1000 °С). Скорость нагрева составляла 100 °С/мин, изотермическая выдержка при температуре спекания — 3 мин. Длительность процесса не превышала 25 мин.

Для керамических образцов, приготовленных методом SPS из порошков соединений состава Cs $[\text{MgAl}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_6]$, определили плотность $\rho = 3,05\text{—}3,06$ г/см³ (относительная плотность составила 95,94—96,26%), микротвердость $H_v = 3,2\text{—}3,4$ ГПа, коэффициент трещиностойкости $K_{1c} = 0,28\text{—}0,36$ МПа·м^{1/2} (для расчета коэффициента трещиностойкости значение модуля Юнга было принято равным 70 ГПа).

Образцы Cs $[\text{MgAl}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_6]$ и Cs_{0,5}Na_{0,5} $[\text{MgAl}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_6]$ испытывали в расплаве CsCl при T = 680 °С, t = 24 ч. Фазовый состав образца Cs $[\text{MgAl}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_6]$ после испытания (по данным РФА) не изменялся. Для соединения Cs_{0,5}Na_{0,5} $[\text{MgAl}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_6]$ после выдерживания в расплаве CsCl наблюдалось уменьшение рефлексов отражения дополнительных фаз, структура поллуцита сохранилась. Результаты РФА для Cs_{0,5}Na_{0,5} $[\text{MgAl}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_6]$ до и после испытания в расплаве CsCl свидетельствуют об обмене катионами Cs и Na твердой и жидкой фаз в ходе эксперимента. После пребывания в расплаве предположительный состав твердой фазы, по данным РФА, соответствовал Cs $[\text{MgAl}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_6]$.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ПА-ПОДГРУППЫ С ГМДЛЯК

Цветков А. В.

студент 1 курса магистратуры

Симонова М. В.

аспирант

кафедра неорганической и аналитической химии,
химико-технологический факультет
ТвГУ, Тверь, Россия

E-mail: artem.cvet@yandex.ru

Научный руководитель: докт. хим. наук, профессор Никольский В. М.

Минеральные вещества в живом организме выполняют разнообразные функции. Такие элементы как кальций, обеспечивают построение костной ткани. Поэтому вполне понятно внимание исследователей к установлению закономерностей в изменении устойчивости комплексов кальция с различными комплексонами в зависимости от их строения

Нами синтезирован новый полидентатный комплексон гексаметилендиамин-N, N¹-диянтарная кислота (ГМДЛЯК, H₄L). Одной из основных характеристик комплексонов, как и других многоосновных кислот, являются константы кислотной диссоциации, которые для изучаемого комплексона были рассчитаны по алгебраическому методу Шварценбаха при 20⁰С и ионной силе раствора 0,1 (KNO₃). При помощи математического аппарата осуществлена компьютерная обработка результатов титрования и получены следующие значения логарифмов констант диссоциации: $pK_1=2.73\pm 0.05$, $pK_2=3.52\pm 0.07$, $pK_3=6.62\pm 0.08$, $pK_4=9.38\pm 0.04$. Анализируя результаты изучения процессов диссоциации ГМДЛЯК можно отметить, что основность донорных атомов азота нового комплексона ниже, чем основность донорных атомов азота у аналогичного комплексона ГМДТУК ($pK_3=9.65$, $pK_4=10.72$).

Для определения констант устойчивости комплексов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с ГМДЛЯК растворы для титрования щелочью содержали нитраты исследуемых металлов и комплексон в соотношении 1:3.

В таблице представлены сравнительные данные по устойчивости средних комплексов кальция с различными комплексонами: этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА), триметилендиаминтетрауксусной кислотой (ТМДТА), 1, 4-бутилендиаминтетрауксусной кислотой (ДБАТА), гексаметилендиаминтетрауксусной кислотой (ГМДТА), этилендиаминди-

янтарной кислотой (ЭДДЯК) и гексаметилендиаминдиантарной кислотой (ГМДДЯК).

комплексоны	производные			
	этилена	триметилена	тетраметилена	гексаметилена
Производные уксусной кислоты	ЭДТА 10,70 [3]	ТМДТА 7.12 [3]	ДБАТА 5.04 [3]	ГМДТА 4.15 [2]
Производные янтарной кислоты	ЭДДЯК 4.23 [1]	—	—	ГМДДЯК 4.00±0.08

Из таблицы следует, что увеличение длины метиленового мостика между атомами азота в комплексонах приводит к понижению устойчивости комплексов как в ряду комплексонов, производных уксусной кислоты, так и среди комплексонов, производных янтарной кислоты.

Литература:

- [1] Горелов И. П., Бабич В. А. Комплексообразование щелочноземельных элементов с этилендиаминдиантарной кислотой // Журнал неорг. химии, 1971, том 16, № 4 С. 902—905
- [2] Горелов И. П., Колосова М. Х. Комплексообразование между щелочноземельными металлами и гексаметилендиаминтетрауксусной кислотой // Журнал неорг. химии, 1969, том 14, № 10 С. 2687—2692
- [3] Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. М. 1970.

РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР — ТВЕРДАЯ ФАЗА В СИСТЕМАХ CdCl_2 — H_2O — S (S — ДМСО, ДМФА, 1,4-ДИОКСАН) ПРИ 25 °С

Цырульников Н. А.

студент, 3 курс

кафедра общей и неорганической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

mehovick@yandex.ru

к. х. н., доцент Скрипкин М. Ю.

Формирование твердой фазы в водно-органических солевых системах остается на данный момент одной из малоизученных областей химии растворов. В данной работе рассматривается влияние свойств органического компонента на равновесие раствор — твердая фаза в трехкомпонентных системах CdCl_2 — H_2O — S (S — диметилсульфоксид, N, N-диметилформамид, 1,4-диоксан).

Растворимость дихлорида кадмия при 25 °С определялась методом изотермического насыщения. Содержание солевого компонента в растворе

и в твердой фазе определялось комплексонометрически, а концентрация органического компонента — хроматографическим методом. Полученные изотермы растворимости представлены на рисунке 1.

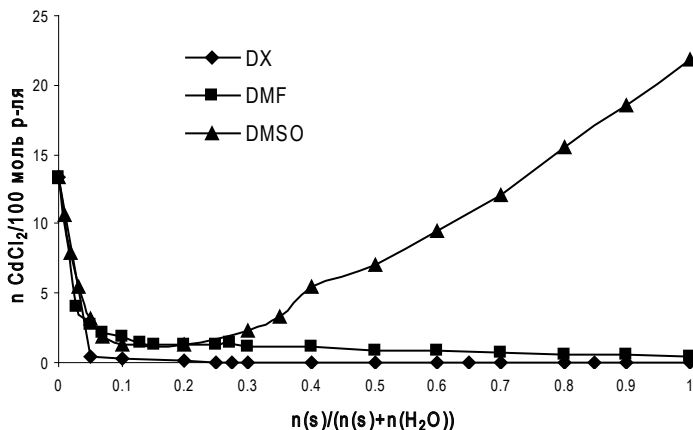


Рис. 1. Изотермы растворимости в системах $CdCl_2 - H_2O - S$ при $25\text{ }^\circ C$

Растворимость в бинарных и тройных системах определяется всей совокупностью свойств растворителя (табл. 1).

Таблица 1.

Растворимость дихлорида кадмия в бинарных системах и некоторые свойства органических растворителей

Растворитель	$N(CdCl_2)/100$ моль р-ля	D_N , ккал/моль	ϵ	$\Delta N(L)$
DMF	0.38	26.6	36.71	0.55
DMSO	21.91	29.8	48.9	0.6
DX	0.001	14.8	2.21	0.45

Можно выделить следующие закономерности:

1. Чем ниже диэлектрическая проницаемость растворителя, тем сильнее ассоциация ионов, выше концентрация зародышей твердой фазы — ионных ассоциатов и электронейтральных комплексных частиц — следовательно, тем ниже растворимость.
2. Чем выше значение донорного числа растворителя, тем больше протяженность ветви кристаллизации соответствующего органического сольвата на изотерме растворимости (преобладание сольватации над гидратацией).

Анализ состава кристаллизующихся в изученной системе соединений показал формирование следующих кристаллосольватов:

$\text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{DX}$	$\text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{DMF}$	$\text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DX}$ $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DX}$ $\text{CdCl}_2 \cdot 1.5\text{DX}$ $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{DX}$	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{DMF}$ $\text{CdCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$ $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$ $\text{CdCl}_2 \cdot 1.5\text{DMSO}$

По данным колебательной (ИК) спектроскопии и рентгеноструктурного анализа почти во всех смешанных водно-органических кристаллосольватах наблюдается координация обоих растворителей к иону кадмия. Количество образующихся смешанных кристаллосольватов зависит от разницы донорных чисел воды и органического компонента, образующих бинарный растворитель: максимальное количество кристаллосольватов наблюдается в системе, содержащей диоксан, где эта разница минимальна.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВОЙ СЕРИИ ФОСФИН-АЛКИНИЛЬНЫХ Au (I)–Cu (I) КОМПЛЕКСОВ.

Шакирова Ю. Р.

Соискатель учёной степени кандидата наук, 1 год.

Кафедра общей и неорганической химии, химический факультет

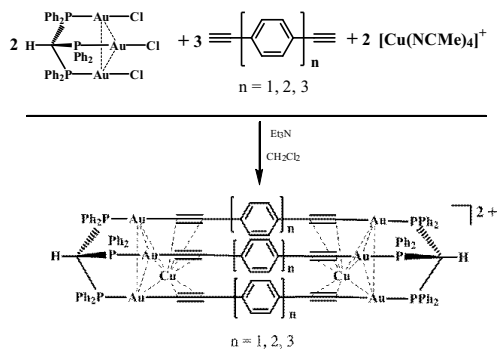
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

degget2006@gmail.com

Д. х. н., профессор Туник С. П., к. х. н., доцент Грачёва Е. В.

Фосфин-алкинильные Au (I)–Cu (I) и Au (I)–Ag (I) комплексы все чаще становятся объектами исследований ученых по всему миру. Такого рода комплексы зачастую обладают уникальными фотофизическими свойствами, такими как высокие квантовые выходы люминесценции и большие времена жизни возбужденных состояний. Кроме того, данные комплексы интересны с точки зрения их структуры.

В данной работе представлены синтез, характеристика и исследование фотофизических свойств новой серии фосфин-алкинильных Au (I)–Cu (I) комплексов на основе тридентантного фосфина и диалкинильных лигандов с одним, двумя и тремя фениленовыми спейсерами между двумя тройными связями. Схематическое изображение комплексов и схема реакции представлены на рисунке.



Все новые полученные соединения были охарактеризованы в растворе с помощью полядерной ЯМР спектроскопии, ESI^+ масс-спектрометрии и в твердой фазе с помощью элементного анализа, ИК спектроскопии. Для комплекса с 4,4'-диэтинил-1,1'-бифенилом в качестве алкинильного лиганда были получены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Полученные комплексы являются триплетными люминофорами, анализ их спектральных и фотофизических характеристик представлены в настоящем сообщении.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ И $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОМ ДОПИРОВАНИИ $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

Яковлева А. А., Тарасова Н. А.

Студент, 4 курс

Кафедра неорганической химии, химический факультет

УрГУ им. А. М. Горького, г. Екатеринбург, Россия

yakovleva_nastia@mail.ru

доцент, к. х. н. Анимица И. Е.

Протонные твердые электролиты занимают особое место среди ионных проводников в силу уникальности носителя тока, а также из-за возможности их использования в разнообразных электрохимических устройствах. Несмотря на значительное количество протонных проводников, большинство их не удовлетворяет комплексу требований, предъявляемых к материалам новой техники. В связи с этим актуальна задача как создания новых,

так и модификация свойств известных протонных проводников и изучения механизма протонного переноса в этих системах.

Одним из классов высокотемпературных протонных проводников являются сложные оксиды со структурной разупорядоченностью в кислородной подрешетке. Возможность внедрения воды в данные фазы и концентрация образующихся протонных носителей связана с количеством вакансий кислорода. Так, к образованию вакансий кислорода приводит отсутствие атомов кислорода в структуре перовскита $\text{ABO}_{3-\delta}$. Максимальный кислородный дефицит реализуется у состава $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5 \equiv \text{ABO}_{2.5}$. Однако между составами ABO_3 и $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ возможно формирование индивидуальных фаз промежуточного состава, например, $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_8$ и $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$ с различной концентрацией вакансий кислорода.

Помимо формирования в структуре вакансий кислорода, на увеличение протонной проводимости может повлиять введение в анионную подрешетку иона с меньшей степенью окисления за счет уменьшения энергии связи анион-водород и повышения подвижности протонов. Близость ионных радиусов кислорода и фтора ($r(\text{O}^{2-}) = 1.33 \text{ \AA}$, $r(\text{F}^-) = 1.32 \text{ \AA}$) создает благоприятные предпосылки для синтеза новых оксифторидных фаз.

В данной работе получены фтор-замещенные фазы на основе кислороддефицитных составов $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$. Механизм введения фторид-ионов в структуру неоднозначен и предполагает реализацию двух возможных вариантов: (1) замещение структурной анионной позиции с образованием катионной вакансии $\text{Ba}_{4-0.5x}[\text{V}_{\text{Ba}}]_{0.5x}\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_x[\text{V}_{\text{O}}]_1$ и $\text{Ba}_{3-0.5x}[\text{V}_{\text{Ba}}]_{0.5x}\text{In}_2\text{ZrO}_{8-x}\text{F}_x[\text{V}_{\text{O}}]_1$, либо (2) заполнение анионной вакансии $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}[\text{V}_{\text{O}}]_{1-x}$ и $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_{8-x}\text{F}_{2x}[\text{V}_{\text{O}}]_{1-x}$.

В рамках данной работы получены фазы $\text{Ba}_{3.9}\text{In}_2\text{ZrO}_{10.8}\text{F}_{0.2}$ и $\text{Ba}_{2.9}\text{In}_2\text{ZrO}_{7.8}\text{F}_{0.2}$ (механизм 1) и фазы $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{ZrO}_{10.9}\text{F}_{0.2}$ и $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_{7.9}\text{F}_{0.2}$ (механизм 2). Все образцы синтезированы по керамической технологии при ступенчатом повышении температуры (800°C–1300°C) и многократных перетираниях. Однофазность доказана рентгенографически.

Для исследуемых составов методом термогравиметрии исследована возможность внедрения воды из газовой фазы. Рассчитаны концентрации протонов в структуре. Проведено исследование температурных зависимостей общей проводимости в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $p\text{H}_2\text{O}=10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $p\text{H}_2\text{O}=0.02$ атм). Показана чувствительность проводимости к смене влажности, что объяснено присутствием протонных дефектов и, соответственно, формированием протонной проводимости. Проведен сопоставительный анализ электрических характеристик.

Литература:

- [1] Пальгуйев С. Ф. *Высокотемпературные протонные твердые электролиты*. 82—83 (1998)
- [2] Уэллс А. *Структурная и неорганическая химия*. Т. 2. 603 (1987).
- [3] Кочетова Н. А. *Электроперенос в двойных перовскитах на основе ниобатов и танталатов ШЗМ с природной некомплектностью кислородной*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к. х. н. (2006)
- [4] Ковба Л. М. *Кристаллохимия оксидных фаз с блочной структурой и протяженные дефекты*//Проблемы кристаллохимии: Сб. науч. трудов. 120—147 (1988).
- [5] Анимица И. Е., Нейман А. Я., Шарафутдинов А. Р., Казакова М. Г. *Высокотемпературное взаимодействие с водой и проводимость танталатов стронция с перовскитоподобной структурой*//Электрохимия, Т. 37. № 3, 305—312 (2001).

НИР выполнена при поддержке РФФИ и Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг.

ТВЕРДЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ЦЕФТРИАКСОНОМ

Якубович Ю. Я.

Аспирантка

Кафедра неорганической и аналитической химии,
химико-технологический факультет
Тверской государственной университет, Тверь, Россия
bioinorg@tversu.ru

д. х. н., доц. Алексеев В. Г.

Цефтриаксон — один из наиболее широко используемых в настоящее время цефалоспориновых антибиотиков. Путем взаимодействия водных растворов натриевой соли цефтриаксона и нитратов лантаноидов получены и выделены в твердом виде лантаноидные комплексы цефтриаксона. Комплексы малорастворимы как в воде, так и в органических растворителях. Проведен элементный анализ полученных соединений. Записаны ИК спектры образцов комплексов в виде таблеток с бромидом калия на приборе Equinox 55 (Brucker) в диапазоне 4000—400 см⁻¹. Термограммы ДСК записаны в пределах 40—370 °С со скоростью сканирования 10 °С/мин в среде азота на приборе Diamond DSC (PerkinElmer). Термогравиметрические кривые получены на приборе Pyris 1 TGA (Perkin Elmer) при скорости нагрева 10 °С/мин в интервале температур 50—400 °С. Наблюдается изменение частоты и интенсивности полос ИК поглощения карбоксилатной, бета-лактамной и амидной

групп аниона цефтриаксона в комплексах, изменение температуры разложения комплексов по сравнению с натриевой солью цефтриаксона на 5—10 °С и изменение энтальпии разложения на 200—240 Дж/г. В смещении полос поглощения в спектрах и изменении термических характеристик комплексов обнаружена зависимость от обратного радиуса иона лантаноида, отражающая эффект лантаноидного сжатия для данных соединений. Лантаноидные комплексы цефтриаксона перспективны для использования в качестве электроноактивных веществ в твердых ионоселективных мембранах химических сенсоров для контроля качества фармацевтической продукции.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВИЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2011 годы)», проект № 2.1.1/10767.

Секция 3 органическая химия

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Вторник, 19 апреля

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЦИАНОЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНО-3 *H*-ПИРРОЛОВ

Беликов М. Ю., Липовская И. В.

аспирант, 3 г/о

Кафедра органической и фармацевтической химии, химико-фармацевтический факультет

ЧГУ имени И. Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

belikovmil@mail.ru

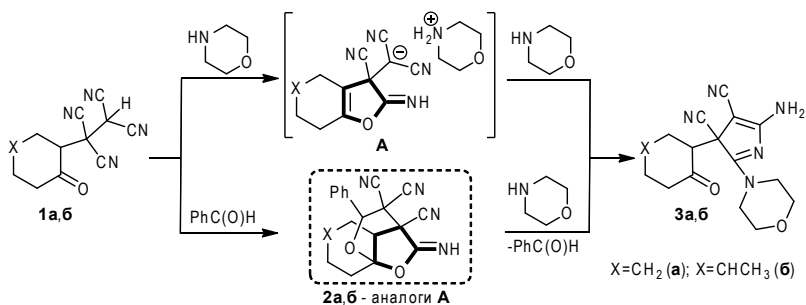
к. х. н., доц. Ершов О. В.

3 *H*-Пирролы являются малоизученными представителями азаетероциклов с потенциально широкими синтетическими возможностями, например в реакциях [4+2]-циклоприсоединения.

Нами разработаны новые подходы для построения 3 *H*-пиррольного цикла, базирующиеся на превращениях 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов **1**. В ходе проведенного исследования обнаружено, что тетрацианоалканоны **1 а, б** при взаимодействии с морфолином образуют ранее неизвестные 5-амино-2-морфолин-4-ил-3-(2-оксоциклоалкил)-3*H*-пиррол-3,4-дикарбонитрилы **3 а, б**. На промежуточной стадии данного процесса нами предполагается образование иминофуранового интермедиата **А**, который формируется в результате кислотно-основного взаимодействия и циклизации енольной формы СО-группы на β-цианогруппу 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов **1 а, б**.

Для доказательства последовательности формирования 3 *H*-пирролов **3 а, б**, включающей образование производного **А**, были направленно использованы 12-имино-9-фенил-10,11-диоксатрицикло [5.3.2.0^{1,6}]додекан-7,8,8-трикарбонитрилы **2 а, б**. Данные соединения получены взаимодействием тетрацианоалканонов **1 а, б** с бензальдегидом. Как видно из строения веществ **2 а, б**, в их структурах имеется 2-иминофурановый фрагмент, схожий по строению с интермедиатом **А**. В результате

взаимодействия соединений **2 а, б** с морфолином также были получены 3 *H*-пирролы **3 а, б**.



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЕНИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛО- И НАФТАЛОЦИАНИНОВ ПЛАНАРНОГО СТРОЕНИЯ

Дубинина Т. В.

аспирантка 2 г/о

кафедра органической химии, химический факультет, МГУ имени

М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация

dubinina.t.vid@gmail.com

д. х. н., проф. Томилова Л. Г.

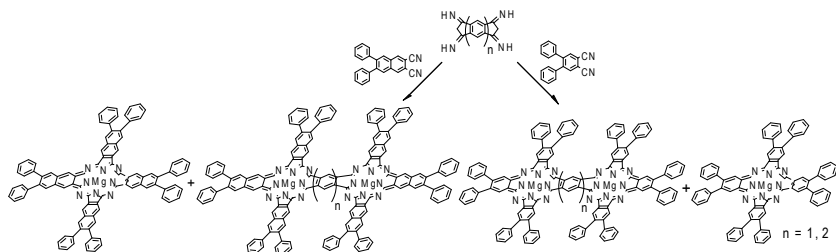
Интерес к фталоцианинам, обладающим расширенной системой π -электронного сопряжения обусловлен наличием у данного класса соединений поглощения в ближней ИК области, что позволяет использовать их в качестве составляющих фотогальванических элементов, оптических электронных устройств для ближней ИК области, а также в фотоокислительном катализе.

Целью представляемой работы является синтез и исследование строения и свойств новых фенил-замещенных планарных биядерных фтало- и нафталоцианинов, обладающих расширенной системой π -электронного сопряжения как за счет ароматического мостика, так и за счет периферической π -системы, что обуславливает поглощение данного класса соединений в ближней ИК области.

Синтез фтало- и нафталоцианиновых комплексов осуществлялся по реакции статистической конденсации.

В качестве исходных соединений для синтеза бензольного и нафталинового мостиков были выбраны пиромеллитонитрил и 2,3,6,7-тетрацианоаф-

талин соответственно.



В качестве второй циклизующей компоненты в синтезе планарных биядерных фталоцианиновых комплексов был выбран 1,2-дициано-4,5-дифенилбензол, синтез которого осуществляли по реакции Сузуки на основе 4,5-дихлорфтalonитрила, с выходом, превышающим литературные данные [1].

В качестве второй циклизующей компоненты для синтеза нафталоцианиновых комплексов был выбран впервые полученный 6,7-дифенил-2,3-дицианофталин, синтез которого осуществляли по реакции Сузуки на основе синтезированного нами 6,7-дибром-2,3-дицианофталина [2]. Представители нового класса планарных биядерных нафталоцианиновых комплексов были получены впервые.

При этом для полученных планарных фтало- и нафталоцианиновых комплексов обнаружено интенсивное поглощение в ближней ИК области, батохромно смещенное на 200 нм по сравнению с их моно-аналогами, и достигающее 960 нм для биядерного нафталоцианина магния, сочлененного общим бензольным мостиком.

Состав и строение полученных соединений были установлены методами элементного анализа, ИК и ЯМР-спектроскопии, ЭСП и масс-спектрометрии MALDI-TOF (высокого разрешения).

Были подобраны оптимальные условия ЯМР эксперимента: показано, что использование в качестве добавки этиленгликоля способствует дезагрегации за счет его координации с атомами магния. Исследовано взаимное расположение фталоцианиновых макроциклов при агрегации с использованием методов ROESY ЯМР и атомно-силовой микроскопии. Впервые проведено исследование электрохромных свойств биядерных фтало- и нафталоцианинов планарного строения, сочлененных общим нафталиновым мостиком с привлечением электрохимических и спектроскопических методов. Спектроэлектрохимические измерения показали термодинамическую обратимость редокс-процессов.

Литература:

- [1] Turchi S., Nesi R., Giomi D. *Tetrahedron*, **54**, 1809—1816 (1998)
 [2] Dubinina T. V., Ivanov A. V., Borisova N. E., Trashin S. A., Gurskiy S. I., Tomilova L. G., Zefirov N. S. *Inorg. Chim. Acta.*, **363**, 1869—1878 (2010)

Rh (II)-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ 2 *H*-АЗИРИН- 2-КАРБАЛЬДЕГИДОВ С ДИАЗОМАЛОНАТАМИ И АЦИЛДИАЗОАЦЕТАТАМИ

Завьялов К. В.

студент, 5 курс

Кафедра органической химии, химический факультет

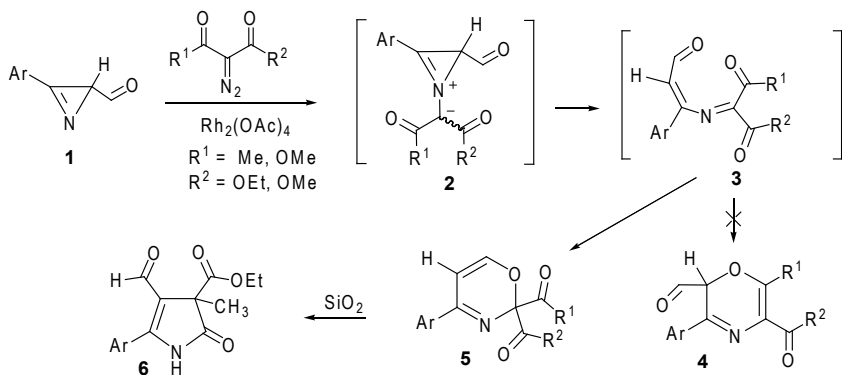
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

kirill_zavyalov@mail.ru

д. х. н., проф. Новиков М. С., д. х. н., проф. Хлебников А. Ф.

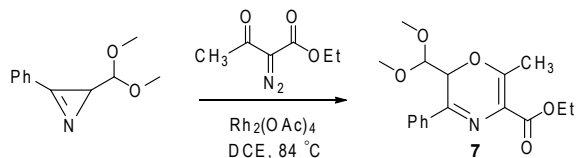
Известно, что в $Rh_2(OAc)_4$ -катализируемых реакциях 3-арил-, 2,3-диарил и 2,2,3-триарилзамещенных 2 *H*-азиринов с эфирами диазомалоновой и ацилдиазоуксусных кислот образуются нестабильные азириновые илиды, легко раскрывающиеся в 2-азилены, которые в первом случае являются стабильными соединениями [1], а во втором — претерпевают электроциклизацию в 2 *H*-1,4-оксазины [2].

Аналогичные реакции азирин-2-карбальдегидов **1** должны приводить через илиды **2** к диоксазоактетраеновым интермедиатам **3**, которые, в принципе, могут претерпевать две различные 1,6-электроциклизации с образованием производных 2 *H*-1,4-оксазина **4** или 2 *H*-1,3-оксазина **5**.



Показано, что формильная группа исходного азирина может принимать участие в 1,6-электроциклизации промежуточного диоксазететраена **3**. Обнаружено, что интермедиаты типа **3**, образующиеся в реакциях 3-арил-2-*H*-азиринов-2-карбальдегидов с диметилдизаомалонатом в присутствии $Rh_2(OAc)_4$, неустойчивы и в процессе реакции претерпевают 1,6-электроциклизацию в производные 1,3-оксазина **5**. Появление в интермедиате **3**, генерированном из этил-2-диазоацетоацетата, дополнительной оксо-группы ацетильного фрагмента не влияет на направление процесса: 1,6-электроциклизация протекает только с участием формильной карбонильной группы, с образованием 1,3-оксазина **5**. Эти неустойчивые соединения практически количественно перегруппировываются в пирролиноны **6** при хроматографии на силикагеле.

Азирины **1** с защищенной формильной группой в реакциях с R (II)-карбеноидами ведут себя аналогично нефункционализированным азиринам. Так, в реакции 2- (диметоксиметил)-3-фенилазиринов-2-карбальдегида с этилдиазоацетоацетатом и $Rh_2(OAc)_4$ было выделено производное 1,4-оксазина **7**.



Методом DFT B3LYP/6—31+G (d) проведено теоретическое исследование механизма изомеризации азириновых илидов **2** в производные 2-*H*-1,3- и 1,4-оксазинов.

Литература:

- [1] Хлебников А. Ф., Новиков М. С., Амер А. А., Костиков Р. Р., Магулл Ю., Видович Д. *ЖОрХ*, **42** (4), 533, (2006).
- [2] Khlebnikov V. A., Novikov M. S., Khlebnikov A. F., Rostovskii N. V. *Tetrahedron Lett.*, **50** (47), 6509—6511, (2009).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (государственный контракт № 16.740.11.0442) и Российского фонда фундаментальных исследований (11—03—00186).

ТРАНСФОРМАЦИЯ ТЕТРАГИДРОПИРИДОТИЕНО [2,3-d] ПИРИМИДИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛКИНОВ

Ершов М. А., Ковалева С. А.

Студент, 5 курс

Кафедра органической химии, факультет физико-математических
и естественных наук, РУДН, Москва, Россия
ershov.mihail88@gmail.com
к. х. н., доц. Борисова Т. Н.

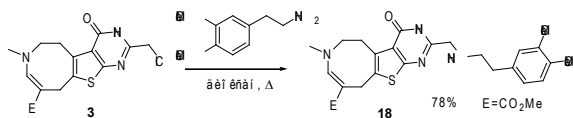
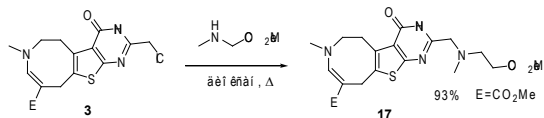
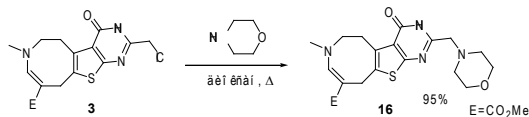
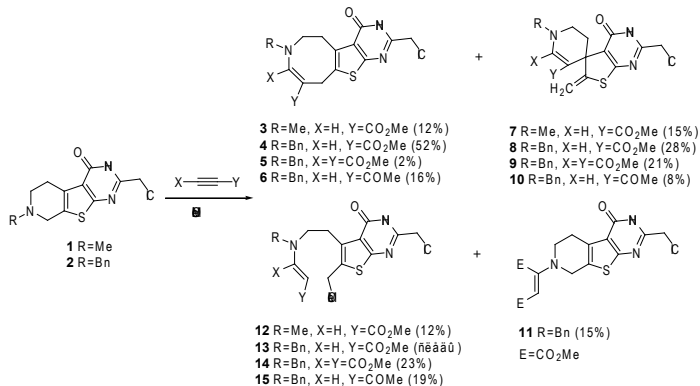
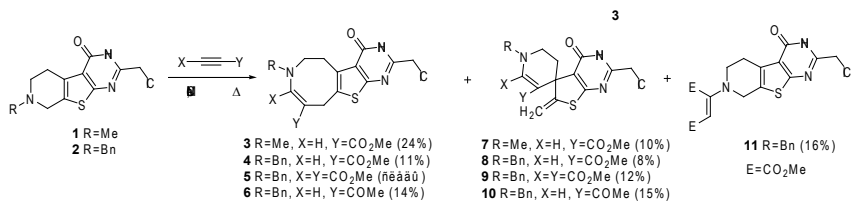
На кафедре органической химии РУДН изучается реакция тандемной трансформации конденсированных азинов под действием алкинов с электроакцепторными заместителями в различных растворителях. Реакция является оригинальным методом синтеза конденсированных азоцинов, азонинов, азечинов и спиросоединений. Проводятся модификации полученных конденсированных циклов с целью синтеза новых соединений для последующего биоскрининга. Исходные соединения тетрагидропиридоотиено [2,3-d] пиримидины **1**, **2** получены двухстадийным синтезом по известным методикам. Далее были изучены их превращения под действием активированных алкинов в ацетонитриле и метаноле.

В ацетонитриле **1**, **2** реагируют с метилпропиолатом и ацетилацетиленом, преимущественно, по двум конкурентным направлениям с образованием продуктов расширения тетрагидропиримидинового фрагмента исходных молекул — гексагидропиримидо [5',4':4,5]тиено [3,2-d]азоцинов **6—9** и продуктов рециклизации этого же фрагмента тетрагидро-1 *H*-спиро [пиридин-4,5'-тиено [2,3-d]пиримидинов] **10—13**. При взаимодействии **2** с АДКЭ реализуется преимущественно процесс рециклизации с образованием спиросоединения **12**, отмечен также побочный процесс дебензилирования, в результате которого образуется *N*-винилпроизводное **14**.

В метаноле наблюдается многоканальность, кроме пиримидо [5',4':4,5]тиено [3,2-d]азоцинов и спиро [пиридин-4,5'-тиено [2,3-d]пиримидинов], образуются тиенопиримидины **12—15** — продукты расщепления тетрагидропиримидинового цикла с участием молекулы метанола. В реакции с АДКЭ пиримидотиеноазоцин **5** образуется в минимальном количестве. Все соединения выделены с помощью колоночной хроматографии.

Для пиримидотиеноазоцина **3** проведено аминирование с помощью морфолина, метилового эфира саркозина и 2- (3,4-диметоксифенил)этиламина в диоксане, получены соответствующие амины **16—18** для последующего биоскрининга.

Строение всех полученных соединений подтверждено ЯМР¹H спектроскопией, масс-спектрометрией и ИК-спектроскопией.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08—03—00226).

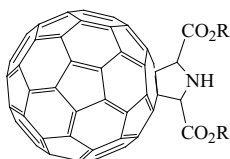
В заключение, хотелось бы выразить благодарность своему научному руководителю к. х. н., доценту Борисовой Татьяне Николаевне и заведующему кафедрой органической химии РУДН д. х. н., профессору Варламову Алексею Васильевичу.

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЁННЫХ ПИРРОЛО [3',4':1,9] (C₆₀-I_h) [5,6] ФУЛЛЕРЕНОВ

Митичкина А. А.

Студентка 1 курса магистратуры
Кафедра органической химии химического факультета
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия.
Lampa_24@mail.ru
к. х. н. Конев А. С.

В последнее время усилился интерес к применению производных C₆₀ в медицине. Например, известно, что ряд N-замещённых пирроло [3',4':1,9] (C₆₀-I_h) [5,6] фуллеренов проявляет свойства ингибитора обратной транскриптазы ВИЧ, ингибитора РНК-полимеразы вируса гепатита С [1], что создает предпосылки для их применения в лечении этих болезней. Производные C₆₀ применяют также в качестве антибактериальных препаратов [2]. Кроме того, хорошо улавливая радикалы, они могут замедлять процессы старения [3, 4, 5]. Настоящая работа посвящается поиску общих методов синтеза соединений, структурно родственных пирролофуллерену (1), также проявляющему биологическую активность [6].



1, R=Me, Et

Основной метод получения фуллеропирролидинов, известный как реакция Прато [7], протекает через конденсацию α -аминокислот и альдегидов или кетонов с последующим декарбоксилированием и дегидратацией интермедиата с образованием азометин-илида, который затем присоединяется по двойной связи общей для двух шестичленных циклов, образуя производные пирроло [3',4':1,9] (C₆₀-I_h) [5,6] фуллерена. Как правило, эта реакция протекает в довольно жестких условиях, выходы циклоаддуктов не всегда высоки и стереоселективность трудно предсказуема или отсутствует.

Перспективной модификацией реакции Прато является использование азиридинов в качестве источника азометин-илидов для последующего присоединения к фуллерену [8]. Однако, известно очень небольшое число примеров таких реакций.

В настоящей работе в качестве метода синтеза соединений, структурно родственных пирролофуллерену (1), изучается реакция присоединения азометин-илидов (2), генерируемых из азиридинов (3), к фуллерену C_{60} . Чтобы оценить влияние характера заместителя при атоме азота в азометин-илидах (2) на протекание реакции илида с фуллереном, был получен ряд азиридинов (3) с различными заместителями: от сильных доноров, таких как MeO группа, до сильных акцепторов, таких как CN группа (Схема 1). Выходы азиридинов зависят от характера заместителя: с донорными выход 65—70% (MeO), с акцепторными — 10—20% (CN).

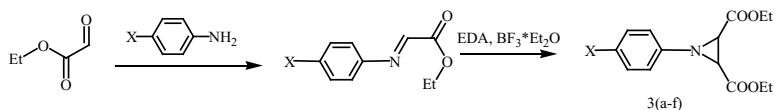
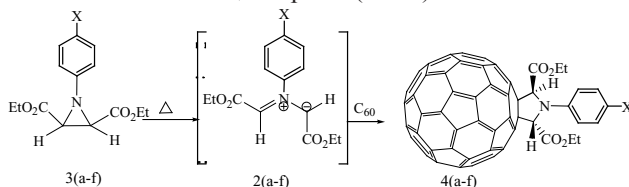


Схема 1

Полученные азиридины (3) вводились в реакцию с фуллереном C_{60} (Схема 2). Выходы циклоаддуктов слабо зависят от характера заместителя при атоме азота: близкие выходы получены как с сильными донорами (*n*-MeO), так и с сильными акцепторами (*n*-CN).



Выходы пирроло [3',4':1,9] (C_{60} -I_h) [5,6]фуллеренов (4)

(4)	a	b	c	d	e	f
X	OMe	OBn	OH	Me	I	CN
Выход, %	44	41	13	58	34	30

Схема 2

Используемая модификация отличается от обычной процедуры для реакции Прато более мягкими условиями протекания реакции и высокой стереоселективностью: из *цис*-азиридина получается *транс*-пирролофуллерен, а из *транс*-азиридина *цис*-пирролофуллерен.

Литература.

- [1] M. A. Yurovskaya, I. V. Trushkov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2002, 51, 3.
 [2] A. W. Jensen, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *Bioorg. Med. Chem.* 1996, 4767.

- [3] L. L. Dugan, D. M. Turetsky, C. Du, D. Lobner, M. Wheeler, C. R. Almlı, C. K.-F. Shen, T.-Y. Luh, D. W. Choi, T.-S. Lin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1997, 94, 9434.
- [4] R. Pellicciari, G. Costantino, M. Marinozzi, B. Natalini, *Il Farmaco* 1998, 53, 255. M. Bisaglia, B. Natalini, R. Pellicciari, E. Straface, W. Malorni, D. Monti, C.
- [5] Franceschi, G. Schettini, *J. Neurochem.* 2000, 74, 1197.
- [6] L. Gan, D. Zhou, C. Luo, H. Tan, C. Huang, M. Lu, J. Pan, Yi Wu, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 1954.
- [7] П. А. Трошин, А. С. Перегудов, С. И. Троянов, Р. Н. Любовская, *Изв. Акад. наук* 2008, 57, 887.
- [8] K. George Thomas, V. Biju, M. V. George, *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 5341.

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БИЦИКЛИЧЕСКИХ СУЛЬТАМОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОПРОПАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Грошева Д. С.

студентка, 2 курс

Кафедра органической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

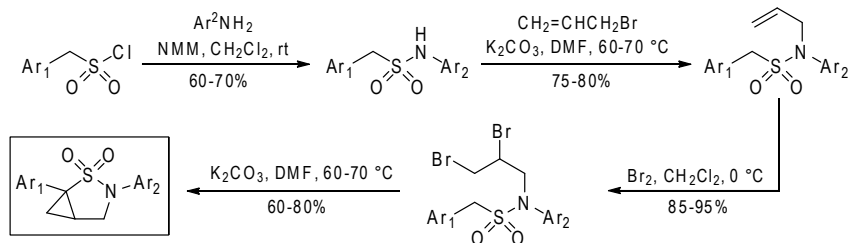
groshevadasha@gmail.com

канд. хим. наук, доцент Соколов В. В.

Сульфонамидные препараты были первыми синтетическими антибактериальными лекарствами, и именно их использование заложило основу для применения антибиотиков в медицине. Эксперименты с первыми доступными сульфонидами проводились в лаборатории фирмы Байер ещё в 1932 году. С тех прошло много времени, тем не менее, интерес к соединениям этого класса как к потенциальным биологически активным веществам сохраняется и сейчас. Более того, в наши дни исследователи уделяют немалое внимание разработке методов синтеза циклических аналогов сульфонамидов — сультамов. На данный момент не существует общего способа получения соединений этого класса, поэтому любой новый подход к получению сультамов представляет заметный практический интерес.

Ранее в нашей научной группе было обнаружено, что реакция циклоалкилирования сульфонамидов, содержащих электроноакцепторную группу (например, сложнэфирную или арильную) в α -положении и, следовательно, имеющих дополнительный S -нуклеофильный центр, является эффективным и удобным методом синтеза моноциклических и, в ряде случаев, бициклических сультамов. Последние образуются при взаимодействии моноциклических сультамов с незамещенным атомом азота с различными дигалогенидами [1—3].

Логичным продолжением данных исследований стала разработка альтернативного подхода к получению бициклических сульфамов. Таким подходом в данном случае может служить внутримолекулярное циклоалкилирование *N*-(2,3-дибромпропил)- α -толуолсульфонамидов.



Для решения поставленной задачи дибромпроизводные были синтезированы, исходя из соответствующих α -толуолсульфохлоридов, путем алкилирования α -толуолсульфонамидов аллилбромидом в системе K_2CO_3 –DMF с последующим бромированием двойной связи эквимольным количеством брома в хлористом метиле.

N-(2,3-Дибромпропил)- α -толуолсульфонамиды подвергались двойному *C*-алкилированию в системе K_2CO_3 –DMF с образованием замещенных 1,3-диарил-2-тиа-3-азабицикло [3.1.0]гексан-2,2-диоксидов с хорошим выходом.

Структура продуктов была подтверждена на основании данных спектроскопии ЯМР (1H , ^{13}C), масс-спектрометрии, а их чистота подтверждена результатами элементного анализа.

Литература:

- [1] В. А. Рассадин, А. А. Томашевский, В. В. Соколов, А. А. Потехин. *XTC* **2008**, 4, 605—617.
- [2] V.A. Rassadin, A.A. Tomashevskiy, V.V. Sokolov, A. Ringe, J. Magull, A. de Meijere. *European J. Org. Chem* **2009**, 2635—2641.
- [3] V.A. Rassadin, D.S. Grosheva, A.A. Tomashevskiy, V.V. Sokolov, D.S. Yufit, S.I. Kozhushkov, A. de Meijere. *European J. Org. Chem* **2010**, 18, 3481—3486.

РЕАКЦИИ 6-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДОКСИНА С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Пугачев М. В.

студент, 5 курс

кафедра органической химии, Химический институт им. А. М. Бутлерова

КФУ, Казань, Россия

pugachev.mihail@gmail.com

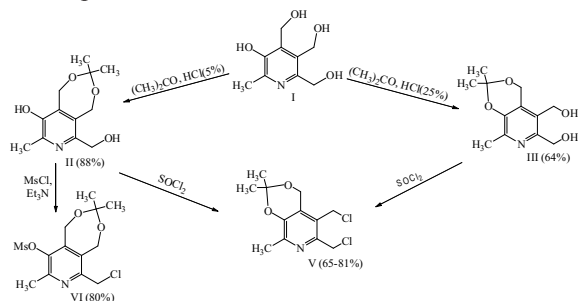
к. х. н., Штырлин Н. В.

Витамин В₆ и его производные входит в состав более сотни ферментов, участвующих в различных биохимических процессах. Производные пиридоксина обладают многими видами биологической активности, в частности: антибактериальной, ноотропной, кардиопротекторной, радиопротекторной и другими.

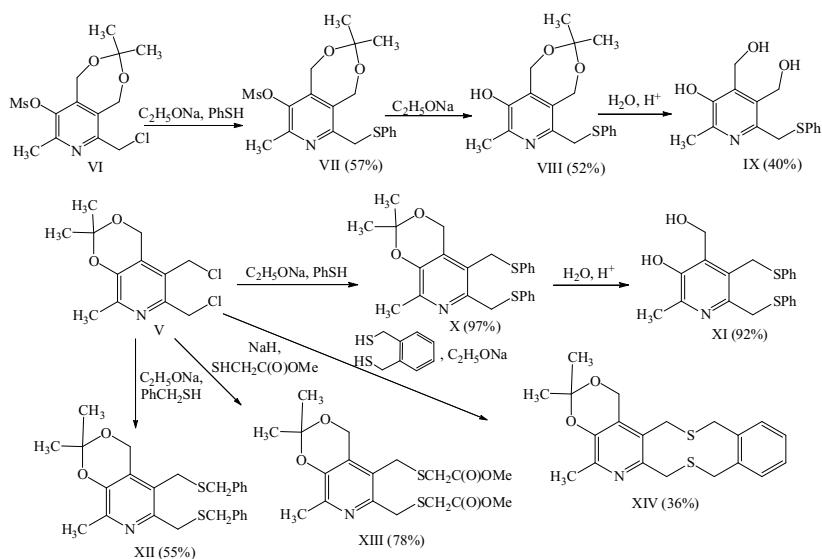
Для селективной функционализации пиридоксина наиболее часто используют ацетонидную защиту гидроксильных групп. Для 6-метил-2,3,4-трис (гидроксиэтил)пиридин-5-ола (I) в реакции ацетонирования путем варьирования концентрации кислотного катализатора, в качестве которого использовался хлороводород, получены шести- и семичленные кетали (II) и (III) [1]. На следующем этапе для активации гидроксиметильных групп полученных кеталей было проведено их хлорирование хлористым тионилом или метансульфонилхлоридом.

С полученными хлорпроизводными (V) и (VI) были проведены реакции нуклеофильного замещения с рядом серосодержащих нуклеофилов.

В реакциях соединений (V) и (VI) с тиофенолом, с последующим снятием мезильной и кетальной защитных групп, были получены моно- и дисульфиды (IX) и (XI). Предложенный синтетический подход открывает широкие перспективы селективного введения различных функциональных групп в 6-замещенные пиридоксины.



Помимо тиофенола в реакции нуклеофильного замещения были вовлечены и другие серосодержащие нуклеофилы. В результате реакции соединения (V) с **двукратным молярным избытком бензилмеркаптана или метилового эфира меркаптоуксусной кислоты** были получены соответствующие производные (XII) и (XIII). В реакции с *o*-бис(меркаптометил)бензолом при эквимолярном соотношении субстрата и реагента был выделен циклический продукт (XIV). Следует отметить, что со всеми изученными серосодержащими нуклеофилами реакции протекают не селективно, и при эквимолярном соотношении субстрат/реагент наблюдается образование всех трех возможных продуктов.



Полученные серосодержащие производные пиридоксина представляют интерес в качестве препаратов обладающих противозудной, противосеборейной, антитромботической и другими видами биологической активности.

Литература:

- [1] Штырлин, Н.В., Пугачев М.В., Сысоева Л.П., Маджидов Т.И., Лодочникова О.А., Климовицкий Е.Н., Штырлин Ю.Г.Ж. *Орг. Хим.*, **46**, 569—575 (2010).

DEVELOPMENT OF SYNTHETIC APPROACHES TO ESTROGEN ANALOGUES WITH A METHYL GROUP AT POSITION 16

Bogautdinov R. P.

student, 4th course

Chemistry of Natural Compounds Department, Chemical Faculty,

SPbSU, Saint-Petersburg, Russia

r.bogautdinov@gmail.com

Dr., senior staff scientist Morozkina S. N.

Sex hormones are one of the most important low-molecular regulators in human body. Nowadays on basis of female sex hormones one has created a number of medical products that possesses a quite broad range of positive influences (anti-oxidant action, osteo-, cardio-, neuroprotection etc.) But, on the other hand, these products can show a hormonal (uterotropic) action and promote the development of hormone-dependent cancer (e. g., breast cancer) [1]. Improvement of synthetic pathways to certain group of analogues (modified estrogens containing a methyl group at C¹⁶) was the main purpose of this research.

Such compounds are expected to show a big range of interesting properties. The **16 α -methyl group provides both neuroprotection and risk reduction of a carcinogenic metabolites formation** [2]. The double bond in 8 (9) position attaches to analogues a strong antioxidant [3] and osteoprotective actions, while the fluorine atom in second position and the unnatural (8α) cis-junction of B and C rings reduce a product's hormonal activity. We have obtained several basic precursors (16-methylestrapentaenes) as yet by using the Torgov-Ananchenko scheme. Pentaenes of such structure (Fig. 1) are formed by condensation of correspondingly substituted chromylideneisothiuronium (or tetralinideneisothiuronium) acetates or forerunning vinylcarbinols with 2,4-dimethylcyclopentane-1,3-dione and open a big scope to further transformations. We have found an influence of substituents in steroid skeleton and reaction conditions on formation of isomeric pentaenes (details will be discussed in the presentation). A selective reduction of the carbonyl-conjugated double bond leads to 8 (9)-dehydroanalogues (vide supra); also one can obtain 8α -analogues by catalytic hydrogenation of both double bonds [4].

Thereby, the synthetic scheme of modified steroid estrogens containing a methyl group in 16th position was essentially improved, i. e. it has become more flexible for obtaining products with different biological properties.

Literature:

- [1] Берштейн, Л. М., *Гормональный канцерогенез*, Наука, 135—139 (2000).
[2] McDougal A., Gupta M. S. et al. *Cancer Lett.* **151**, 169 (2000).

[3] Römer W., Oettel M. et al *Steroids* **62**, 304—310 (1997).

[4] Patent 3407217 (1968). USA. *Chem. Abstr.* **70**, 88089q (1969).

Rh-CATALYZED TRANSFORMATIONS OF DIAZOKETONES WITH SECONDARY AMINES: A NEW APPROACH TO THE STRUCTURE OF PYRROLIDINES

Galkina O. S.

master student, 1st year

department of organic chemistry, faculty of chemistry

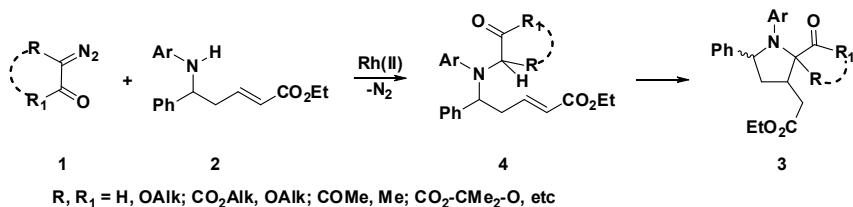
SPBU, St-Petersburg, Russia

e-mail: Olesya.Galkina.88@googlemail.com

Prof. Dr. Nikolaev V.A.

Pyrrolidine unit is an important heterocyclic element found in the structure of natural alkaloids and various pharmaceutically active substances which show a wide range of biological activity [1]. Numerous methods for the synthesis of pyrrolidines described in the literature, however application of a catalytic decomposition of diazo compounds for this purpose is practically unknown [2].

We for the first time established that catalytic decomposition of diazocarbonyl compounds **1** with rhodium (II) tetraacetate in the presence of esters of N-aryl substituted α -unsaturated δ -amino acids **2** [3] results in the formation of N-aryl pyrrolidines **3** with good yields (up to 86 %).



The reaction occurs as a tandem process that involves the initial insertion of Rh (II)-carbenoid into the N-H bond of the amino group of unsaturated ester **2** and subsequent intramolecular cyclization of tertiary amines **4** formed into pyrrolidines **3**. In some cases intermediate N-H insertion products **4** can be isolated from reaction mixture.

The reaction usually gives rise to the formation of two diastereomeric pyrrolidines **3**. It was established that *cis-trans*-stereoselectivity and efficiency of the catalytic process essentially depends on the structure of the diazocarbonyl substrate used, temperature and other reaction conditions.

References:

- [1] O'Hagan D. *Nat. Prod. Rep.*, **17**, 435 (2000), and references cited therein;
[2] Zhu Y., Zhai C., Yue Y., Yang L., Hu W. *Chem. Commun.*, 1362 (2009);
[3] Sickert M., Schneider Ch. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3631 (2008).

**АМИНОГИДРАЗИНОКАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ
ПАЛЛАДИЯ — ВЫСОКОАКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ
КРОСС—СОЧЕТАНИЯ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ**

Савичева Е. А.

студент, 4 курс

кафедра ФОХ, химический факультет, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
savicheva90@gmail.com

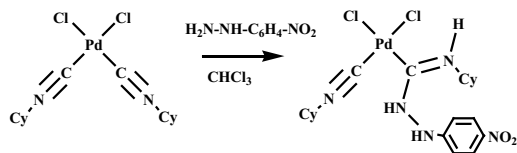
д. х. н., проф. Боярский В. П.

Среди целого ряда комплексов металлов с органическими лигандами, используемых в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания, особый интерес представляют аминокарбеновые комплексы палладия. Высокая донорность и нечувствительность к действию кислорода воздуха аминокарбеновых лигандов делают их серьезной альтернативой пространственно затрудненным фосфинам. В свою очередь карбеновые лиганды подразделяются на циклические (так называемые *N*-гетероциклические карбены — NHCs) и ациклические (ADCs). При этом ациклические лиганды превосходят свои циклические аналоги, что можно объяснить двумя причинами. Прежде всего, ациклические лиганды более основны [1], что определяет их донорную способность по отношению к металлу. Кроме того, ациклические лиганды занимают больше места в координационной сфере и обладают конформационной подвижностью. Эти особенности благоприятно сказываются на скоростях ключевых стадий каталитического цикла реакций кросс-сочетания — окислительного присоединения и восстановительного элиминирования. Таким образом, использование аминокарбеновых комплексов палладия в качестве катализаторов делает возможным эффективное проведение реакций кросс-сочетания в мягких условиях [1—3].

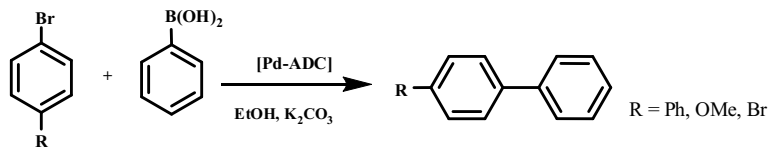
Важным достоинством диаминокарбеновых комплексов является их доступность. Простым и удобным способом получения подобных комплексов является присоединение азотсодержащих нуклеофилов к координированным изонитрилам [4]. При этом повышенная нуклеофильность замещенных гидразинов по сравнению с соответствующими аминами может представлять интерес для еще большего облегчения синтеза катализаторов. Использование незамещенного гидразина и *N*, *N'*-диалкилгидразинов при-

водит к образованию пятичленных хелатных циклов, за счет атаки нуклеофила по обоим изонитрильным лигандам, находящимся в *цис*-положении [1]. Такие комплексы теряют ряд преимуществ, характерных для ADCs, в частности, конформационную подвижность. В качестве нехелатообразующего гидразина было предложено [3] использовать гидразон бензофенона. Полученный комплекс (*цис*- [PdCl₂{C (N (H)N=CPh₂)=N (H)Cy} (C≡NCy)]) демонстрирует высокую каталитическую активность в реакции кросс-сочетания Сузуки.

В нашей работе в качестве нехелатообразующего гидразина использован 4-нитрофенилгидразин, в котором второй атом азота за счет сопряжения с сильной электроакцепторной группой не может атаковать следующий изонитрильный лиганд в палладиевом комплексе. Реакция между эквимольными количествами *бис*- (циклогексилонитрил)-палладий (II) хлоридом и 4-нитрофенилгидразином в хлороформе приводит к образованию ациклического аминогидразинокарбенового комплекса палладия, который был выделен с выходом 88%. Полученный комплекс охарактеризован комплексом ФХМА (ИК-, ЯМР¹H- и ЯМР¹³C-спектроскопия и масс-спектрометрия).



Полученный аминогидразинокарбеновый комплекс использован в качестве катализатора реакции Сузуки. Высокие выходы продуктов были достигнуты при загрузке катализатора менее чем 10⁻⁴ моль относительно субстрата.



Литература:

- [1] Slaughter LeGrande M. *Comments on Inorg. Chem.*, **29**, 46—72, (2008).
- [2] Dhudshia B., Thadani A. N. *Chem. Comm.*, 668—670, (2006).
- [3] Luzyanin K. V., Tskhovrebov A. G., Carias M. C., da Silva M. F. C. G., Pombeiro A. J. L., Kukushkin V. Y. *Organometallics*, **28**, 6559—6566, (2009).
- [4] Crociani B., Boschi T., Belluco U. *Inorg. Chem.*, **9**, 2021—2025, (1970).

СИНТЕЗ N-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПИРАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ, И ИХ КОМПЛЕКСОВ

Куornosов Н. М.

Студент, 4

факультет наук о материалах,
МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия
nikon.kurnosov@gmail.com
к. х. н. Долженко В. Д.

Активное изучение комплексов переходных металлов с N-донорными лигандами связано с возможностью их применения в качестве катализаторов, молекулярных переключателей (SCO), красителей для солнечных элементов (DSSC). Гетероциклические фрагменты легко модифицировать, что позволяет получать большую библиотеку лигандов, отличающихся по своим свойствам. Большинство из уже известных комплексов содержат в качестве лигандов трипиридин и бипиридин. Однако аналогов с пиразольными фрагментами известно не так много.

Данная работа посвящена синтезу библиотеки лигандов, содержащих пиразольный фрагмент, а именно 2,6-бис(пиразолил)-пиридинов и различных 3-R-1-R'-пиразолов (R=Ph, Th, R'=Py, Th, acyl) и их комплексов с медью и никелем. Ранее уже были синтезированы различные симметричные биспиразолилпиридины [1, 3], сейчас получены некоторые несимметричные аналоги. Также в работе продолжено исследование и получение тиенилпиразолов [2]. Хелатирующая способность полученных лигандов изучалась в соответствующих комплексах меди и никеля.

Получение 2,6- (биспиразолил)-пиридинов проходило с высоким выходом, за исключением пиразолов, содержащих объёмные заместители (3-трет-бутил,5-метил-пиразола). Сами пиразолы получались с отличным (90%) выходом.

Для модификации 3-R-пиразолов использовалась реакция с R'Br и ацетилхлоридом. Данная реакция шла с хорошими выходами. Для получения 1-ацетил-производного в качестве катализатора использовался хлорид кобальта (II).

Комплексы с медью и никелем получались из соответствующих солей по обменным реакциям, изучались продукты, образующиеся при различных соотношениях металла и лиганда.

Исследование полученных лигандов проводилось методами ¹H-ЯМР-спектроскопии и масс-спектроскопии, для исследования комплексов использовалась электронная спектроскопия и ЭПР.

Литература:

- [1] Курносое Н. М. Синтез N-донорных лигандов, содержащих пиразольный фрагмент. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010».
- [2] Курносое Н. М. III Международная конференция “Химия гетероциклических соединений”, посвящённая 95-летию со дня рождения профессора А. Н. Коста. Тиенил-пиразолы как потенциальные лиганды.
- [3] Jameson D. L., Goldsby K. L. *J. Org. Chem.*, **55** (17), p. 4992—4994 (1990).

**СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ
И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ПРИ
УСТАНОВЛЕНИИ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ
ФЕНОЛА БУТИЛОВЫМИ СПИРТАМИ**

Разгоняев А. О.

студент, 4 курс,
кафедра органической химии, химический факультет СПбГУ,
Санкт-Петербург, Россия.
e-mail AntonUkolov@gmail.com

Научный руководитель: асп. Уколов А. И.
Консультант: д. х. н., проф. Зенкевич И. Г.

При алкилирования фенола бутиловыми спиртами в присутствии $AlCl_3$ образуется значительное количество продуктов, идентификация которых без выделения из смесей представляет собой сложную задачу. Поэтому целью данной работы является анализ возможности применения хромато-масс-спектрометрии для установления структур продуктов реакции.

В реакционных смесях обнаружены следующие классы соединений: бутилфениловые эфиры (в среднем 39%), бутилфенолы (42%), дибутилфенолы (4%), бутилфенилбутиловые эфиры (3%), алкенилфенолы (менее 0,1%), 1,1-бис-(4-гидроксифенил)-бутаны (8%), а также продукты деструктивного алкилирования: пропилфенолы (0,5%), и метилбутилфенолы (3,2%). Масс-спектры и газохроматографические индексы удерживания (ИУ) большинства из них не представлены в современных базах данных (БД).

В данной работе рассмотрены подходы к совместному использованию газовой хромато-масс-спектрометрии и предварительного расчета газохроматографических ИУ для идентификации продуктов, в том числе:

- оценка ИУ на основе методов молекулярной динамики;
- расчет ИУ на основе температур кипения аналитов;
- аддитивные схемы расчета ИУ.

Показано, что совместное использование различных методов расчета ИУ в дополнение к масс-спектрометрической информации позволяет устанавливать структуры изомерных соединений в составе сложных смесей.

Установление структур продуктов реакции алкилирования фенола позволит дополнить существующие БД и собрать достаточно информации для идентификации высших гомологов соответствующих рядов. В частности, это актуально для 4-нонилфенолов, широко использовавшихся для получения неионогенных поверхностно-активных веществ.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СРЕДА, 20 АПРЕЛЯ

СИНТЕЗ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ НА БАЗЕ
ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАКИС- (2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АММОНИЯ

Агапова Я. В.

аспирант, 2 год

Лаборатория кремнийорганических соединений и материалов,

ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия

yanusya-87@mail.ru

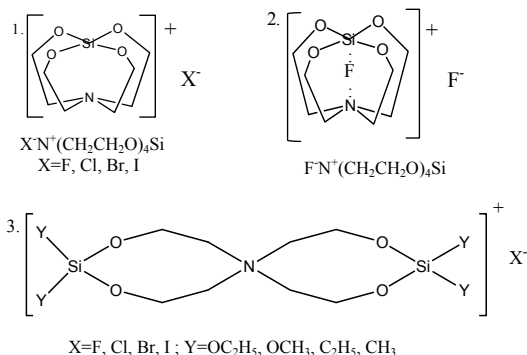
академик Воронков М. Г.

Почти полвека тому назад под руководством академика М. Г. Воронкова начало развиваться новое направление в кремнийорганической химии, посвящённое соединениям пентакоординированного Si, названные им силатранами, которые отвечают общей формуле $XSi(OCH_2CH_2)_3N$. Эти соединения привлекли большое внимание во многих странах мира своей необычной тригонально-бипирамидальной структурой с внутримолекулярной трансаннулярной координационной связью $N \rightarrow Si$ и своей специфической биологической активностью. В дальнейшем школой М. Г. Воронкова были синтезированы аналоги силатранов, из скелетов которых были изъяты 1 или 2 фрагмента OCH_2CH_2 — квази- и гипосилатраны $(XYSi(OCH_2CH_2)_2NR$ и $YZSi(OCH_2CH_2)_2NR_2$, соответственно), также содержащие внутримолекулярные координационные связи $N \rightarrow Si$.

Задачей нашей работы является синтез новых соединений, из скелета которых будет не удалён, а напротив присоединен фрагмент OCH_2CH_2 . С этой целью мы обратились к изучению производных тетракис — (2-гидроксиэтил)аммония (до сих пор малоизученных) с общей формулой $XN(CH_2CH_2OH)_4$ ($X=Cl, I, F, Br$), чтобы далее получить из них внутрикислечные соединения кремния, структуру которых заранее трудно предсказать. При этом предполагаются 3 возможные структуры. (см. рис.).

Кроме ожидаемой необычной структуры этих соединений следует предполагать, что они будут обладать высокой специфической биологической активностью, так как в литературе имеются сведения, что одно производное тетракис- (2-гидроксиэтил)аммония в 30—40 раз повышает активность фер-

мента пероксидазы.



Синтез включает следующие основные этапы:

1. Получение исходных 2-галогеноэтанола (XCH_2CH_2OH , $X = Cl, I, Br, F$).

2. Взаимодействие 2-галогенэтанола с триэтаноломином (ТЭА), приводящее к соответствующим галогенидам тетраакис-(2-гидроксиэтил)аммония, которые сами по себе представляют большой теоретический и практический интерес (биологическая активность, ионные жидкости и др).



3. Конечным этапом является взаимодействие этих комплексов с этоксисиланами, а именно тетраэтоксисиланом ($Si(OCH_2CH_3)_4$), диметилдиэтоксисиланом ($(CH_3)_2Si(OCH_2CH_3)_2$) и диметилдиацетоксисиланом ($(CH_3)_2Si(OOCCH_3)_2$).

В результате мы планируем получить интересные и новые соединения с необычной структурой, которые указаны выше.

На сегодняшний день синтезированы исходные йодэтанол и фторэтанол. Также получены хлорид и йодид тетраакис-(2-гидрокси-этил)аммония, которые уже охарактеризованы методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР 1H и масс-спектроскопии. Кроме того получен продукт взаимодействия хлорида тетраакис-(2-гидроксиэтил)аммония с тетраэтоксисиланом (1:1) и проведён его элементный анализ. Полученный результат даёт нам все основания полагать, что мы получили предполагаемые структуры.

На данном этапе мы отрабатываем методы получения 2-галогенэтанола и галогенидов тетраакис-(2-гидроксиэтил)аммония с целью дальнейшего их синтеза с этоксисиланами. И проводим исследования уже полученных новых соединений.

СИНТЕЗ РЕГУЛЯРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИИМИД-GRAFT-ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Бауман М. А., Мелешко Т. К., Ильгач Д. М., Якиманский А. В.

Студент 5 курс

Кафедра Высокомолекулярных соединений, Химический факультет, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: meleshko@hq.macro.ru

К. х. н., Мелешко Т. К.

В последние годы в полимерной химии активно развивается направление синтеза систем сложной архитектуры. Один из таких объектов — полимерные щетки. Целью данной работы является разработка метода синтеза регулярно привитых сополимеров с полиимидной основной цепью и боковыми цепями поликарбоновой кислоты. Подобные полиэлектролитные щетки со слабыми поликислотными свойствами из-за их способности легко и обратимо менять степень набухания под действием таких внешних параметров как рН или ионная сила среды могут использоваться как темплаты для получения наночастиц, флокулянты, лабриканты.

Синтез полиимид-graft-полиметакриловой кислоты состоял из нескольких стадий (схема).

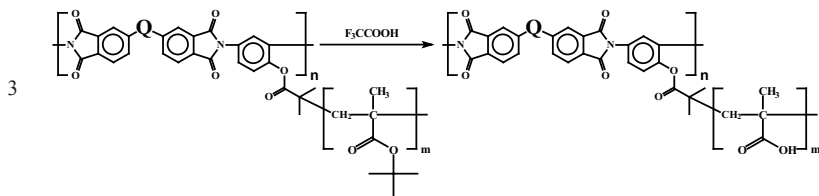
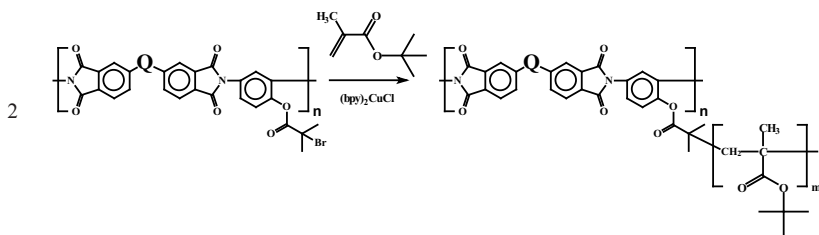
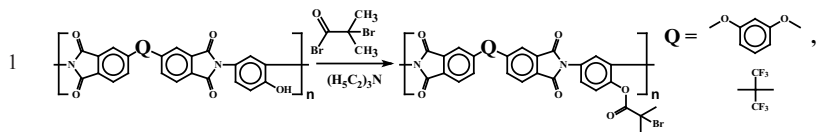
1. Синтез мультицентрового полиимидного инициатора со степенью функционализации иницирующими группами близкой к 100 мол. % для проведения контролируемой радикальной полимеризации с обратимым переносом атома.
2. Синтез регулярно привитых сополимеров с основной полиимидной и боковыми цепями поли-трет-бутилметакрилата с варьируемой степенью полимеризации боковых цепей. Синтез проводили контролируемой радикальной полимеризацией *трет*-бутилметакрилата на мультицентровом полиимидном инициаторе в присутствии комплексов одновалентной меди с азот-содержащим лигандом — 2,2-бипиридилем.

Полученные сополимеры охарактеризованы с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии. Показано, что рост боковых цепей шел практически от каждой иницирующей группы полиимидного макроинициатора. Методом ЭЖХ изучены молекулярно-массовые характеристики сополимеров: $M_n = 1.2 \div 2.9 \cdot 10^5$, $M_w = 2.9 \div 5.5 \cdot 10^5$ г/моль (по полистирольным стандартам). Установлено, что индекс полидисперсности близок к 2.0, что косвенно свидетельствует о регулярно привитой структуре полученных сополимеров.

Синтез регулярно привитых сополимеров с полиимидной основной и боковыми цепями полиметакриловой кислоты путем протонолиза трет-

бутилметакрилатных групп боковых цепей сополимера.

3. Химическая структура целевых привитых сополимеров была идентифицирована с помощью ИК- и ЯМР- спектроскопии. Установлено, что максимальная степень протонлиза (98—99 мол. %) достигается под действием трифторуксусной кислоты в среде хлористого метилена.



Таким образом, в ходе работы был разработан новый метод получения регулярно привитых сополимеров полиимид-*graft*-полиметакриловая кислота.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ N, O-ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫХ ГРУПП НА СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА С АКРИЛАТОМ НАТРИЯ

Вершинин Д. А.

Аспирант, 1-й год обучения

Кафедра органической химии, химико-технологический факультет

ВолгГТУ, Волгоград, Россия

ver-denis@mail.ru

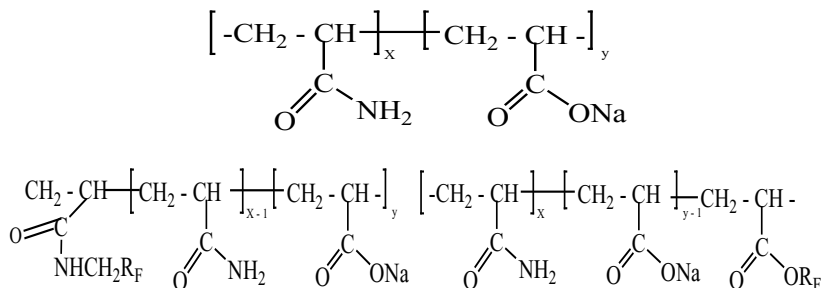
д. х. н., проф. Рахимов А. И.

В настоящее время полифторалкилированные органические соединения находят широкое применение благодаря комплексу специфических полезных свойств. Полифторалкилированные олигомеры с большим числом звеньев в цепи могут быть использованы в полимерных композициях для придания им химической, термо- и износостойкости.

Целью данной работы является анализ влияния введения полифторалкильных групп на физико-химические свойства сополимера акриламид-акрилат натрия.

Ранее показано, что полифтоалкилхлорсульфиты взаимодействуют с солями карбоновых кислот с образованием полифторалкиловых эфиров [1, 2].

Нами установлено, что сополимеры акриламида и акрилата натрия реагируют аналогично солям карбоновых кислот. Подобраны условия введения фтора в указанный сополимер. В продолжение работ по исследованию свойств водных растворов солей карбоновых кислот изучены свойства растворов исходного сополимера и его N, O-полифторалкиловых производных (молекулярная масса $1,2 \cdot 10^6$, содержание фтора от 2 до 4%):



В отличие от водных растворов ацетата натрия (температура замерзания минус 10 °С) нефторированный сополимер имеет температуру замер-

зания минус 18 °С, а фторсодержащие сложные эфиры — минус 20 °С, N-полифторалкиламиды — минус 21 °С.

Нами обнаружен эффект снижения условной вязкости (с 59 до 10 сек) 0,1 % водных растворов N-полифторалкиламидов и O-полифторалкиловых эфиров по сравнению с исходным сополимером.

Таблица 1

Результаты проведённого анализа

Сополимер	Условная вязкость, сек.	Температура замерзания, °С
исходный	59	-18
содержащий O-полифторалкиловые эфиры	10	-20
содержащий N-полифторалкиламиды	10	-21

Такое влияние полифторсодержащих сополимеров на свойства их водных растворов связано со структурной перестройкой кластеров водных растворов, исследованных нами квантово-химическим методом *ab-initio* в базе 6—31G на примере взаимодействия ацетатов натрия с водой [3].

Растворы, с полученными характеристиками находят широкое применение в области бурения нефтяных и газовых скважин.

Литература:

- [1] Рахимов А. И., Вострикова О. В. Соединения фтора. Химия, технология, применение. Сборник научных трудов (Юбилейный выпуск), 314—321 (2009).
- [2] Рахимов А. И. ЖОХ, **80**, 1315—1333 (2010).
- [3] Рахимова О. С. XIV Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области: тезисы докладов, 52—53 (2009).

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 2-АЦИЛ (АРОИЛ)- 1,1,3,3-ТЕТРАЦИАНОПРОПЕНИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЙОДОВОДОРОДА

Карпов С. В.

Аспирант 2 года обучения

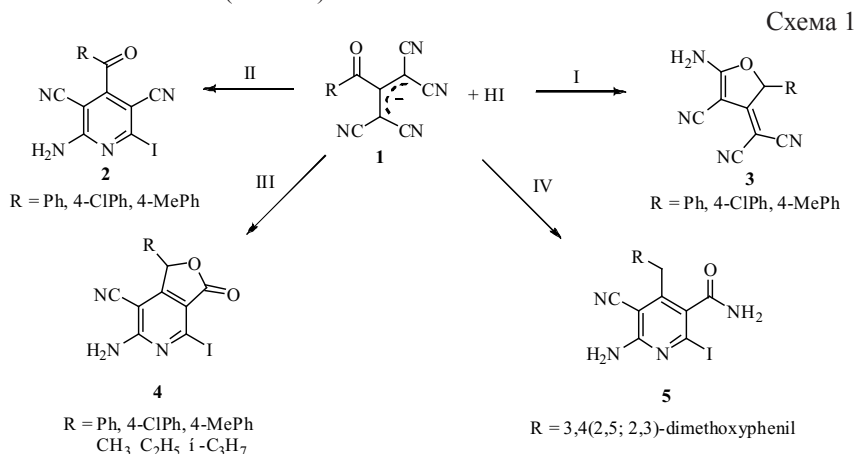
Кафедра органической и фармацевтической химии, химико-фармацевтический факультет, ЧГУ им. И. Н. Ульянова, Чебоксары, Россия.

Serg31.chem@mail.ru

Научный руководитель: к. х. н. Каюков Я. С.

Полицианопропениды хорошо известны как перспективные исходные соединения для синтеза различных гетероциклических систем [1—3]. Удобными прекурсорами для получения новых гетероциклических производных могут служить 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропениды **1**, что связано с наличием в их составе карбонильной группы и четырех цианогрупп.

Нами было установлено, что взаимодействие солей **1** с йодоводородом приводит к образованию различных типов соединений, в зависимости от условий проведения реакции и природы заместителя в положении 2 пропенильного скелета (схема 1).



При этом во всех случаях кроме направления II реализуются как нуклеофильные так и восстановительные свойства йодид-иона, а, кроме того все реакции автокаталитические за счет высокой кислотности йодоводорода.

Направление I реализуется в условиях, способствующих протонированию карбонильной группы — при использовании воды как растворителя

и медленного пропускания газообразного йодоводорода через реакционную смесь. Образование йодпиридинов **2** напротив, осуществляется в среде с невысокой диэлектрической проницаемостью (бутанол-2).

При взаимодействии пропенидов **1** с концентрированной йодоводородной кислотой происходит образование двух типов продуктов, в зависимости от типа радикала: фуру [3,4-с]пиридинов **4**, либо производных никотинамида **5**.

Структуры полученных соединений предложены на основании данных ИК, ЯМР¹Н, ЯМР¹³С спектроскопии и масс-спектрометрии. Выходы **2—5** составляют 61—83 %.

Предварительные исследования антимикробной активности соединений **4** и **5** по отношению к тест-культурам *S. Aureus* показали их бактериостатическое действие в концентрациях, сопоставимых с таковыми у современных антибиотиков широкого применения.

Литература

- [1] Граник В. Г., Гризик, С. И.; Соловьева Н. П., Анисимова О. С., Шейнкер Ю. Н. *ЖОрХ*. 20 (1984) 673.
- [2] Mittelbach, M.; Junek, H. *J. Heterocycl. Chem.* 19 (1982) 1021.
- [3] Kantehner, Willi; Greiner, Ulrich. *Liebigs Ann. Chem.* N 0 (1990) 965.

СИНТЕЗ ПОЛИ (П-ДИОКСАНОНА) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОАДСОРБИРУЕМЫХ ХИРУРГИЧЕСКИХ НИТЕЙ

Кузнецов В. А.

магистрант 2 курс

кафедра высокомолекулярных соединений, химический факультет
УрГУ им. А. М. Горького, Екатеринбург, Россия

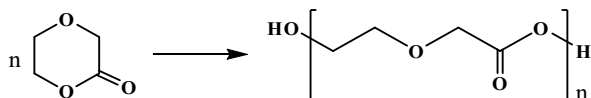
yatluk@ios.uran.ru

д. х. н. Ятлук Ю. Г.

В современной хирургии используется широкий спектр шовных материалов, разнообразие которых определяется потребностями хирургов. В ряде случаев необходимо использование мононитей, которые оказывают наименьшее повреждающее действие на ткани организма. При наложении внутренних швов появляется потребность в последующем извлечении нити или в использовании рассасывающихся материалов.

Поли (п-диоксанон) является одним из представителей биоразлагаемых полимеров. Мононити на его основе выделяются высокой гибкостью, прочностью и низкой скоростью гидролиза, что позволяет их использовать при

необходимости длительного срока сохранения прочности. Однако одновременно с этим *p*-диоксанон (1,4-диоксан-2-он) выделяется высокой инертностью, что ограничивает его производство и оставляет актуальным разработку новых эффективных инициаторов и методик полимеризации.



Наибольшее распространение получил метод полимеризации по катионному механизму с использованием кислот Льюиса в качестве инициаторов и высших спиртов в качестве соинициаторов. В качестве инициаторов полимеризации в литературе используют соединения Sn, Ti, Zr, Sn, Cd, Al, Zn, Y, La и Yb. Среди них высокую активность показывают алкоксиды Y, La, Nd, Sm, Dy [1] и 2,6-замещенные феноляты лантана [2]. Однако их использование осложнено малой доступностью. Широко используется 2-этилгексаноат олова (II), но он требует длительного времени реакции или особых условий синтеза.

В работе проведен поиск эффективного инициатора полимеризации *p*-диоксанона и оптимальных условий проведения процесса. С целью использования в качестве инициаторов были синтезированы комплекс хлорида олова (II) с 1,4-диоксаном, перфторпеларгонат олова (II), β -гидроксизетоксиацетат дибутилолова (IV), ацетилацетонат иттрия, трифторацетилацетонаты циркония, иттрия и гафния, тетраакис ацетилацетонат лантана (III), тетраакис бензилацетонат лантана (III), тетраакис бензилтрифторацетонат лантана (III), 2,6-дитретбутил-4-метилфенолят лантана. Строение соединений доказано данными элементного анализа. Также были использованы коммерческие кристаллогидраты хлорида олова (II) и (IV), 2-этилгексаноат олова (II) и ацетилацетонат циркония. Исследовано влияние температуры, времени процесса, использования соинициаторов.

Полимеризации проводили в массе мономера и в растворе толуола. Полученный полимер очищали осаждением в этилацетате из раствора в гексафторизопропанол. Результаты полимеризации оценивали по величине конверсии мономера и значению вязкости полимера (η_{inh}), характеристике, широко используемой в зарубежной литературе и определяющей возможность и условия формования изделий из полимера.

В результате исследования были получены образцы поли (*p*-диоксанона) с значением вязкости 2,0—2,5 дл/г, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалу для формования хирургической мононити. Из полученных образцов была сформована мононить, диаметр мононити соответ-

ствовал условному номеру 4/0 (0,200—0,249 мм), усилие разрыва в простом узле составило 13 Н, что соответствует предъявляемым требованиям.

Литература:

- [1] Yuan M.-L., Die D., Xiong C.-D. CN101186686 (2008).
[2] Yang K.-K., Wang X.-L., Wang Y.-Z. J. Macromol. Sci., V. C42. 373—398 (2002).

СИНТЕЗ НОВЫХ АНАЛОГОВ СТЕРОИДНЫХ ЭСТРОГЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОР В ПОЛОЖЕНИИ 2

Фидаров А. Ф.

студент, 5 курс

кафедра химии природных соединений, химический факультет, СПбГУ, РФ

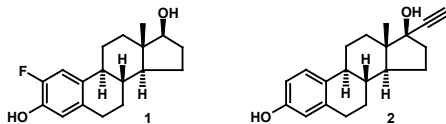
f-alan@mail.ru

к. х. н. Морозкина С. Н.

Причиной настороженного отношения к использованию эстрогенов в клинической практике является их канцерогенность при длительном использовании (более 5 лет) [1].

Существует два основных типа канцерогенеза, вызываемых эстрогенами — промоторный и генотоксический. 2-Фторэстрадиол (**1**) обладает сильной эстрогенной активностью, при этом канцерогенные свойства у него отсутствуют [2]. Этот факт говорит о том, что канцерогенность эстрогенов обусловлена способностью их метаболитов повреждать ДНК. Особенно опасны катехолэстрогены, образующиеся из природных гормонов или средств для заместительной гормональной терапии (ЗГТ) и способные превращаться в организме в соответствующие о-хиноны. Последние и повреждают ДНК, вызывая необратимую «депуринизацию» ДНК [3].

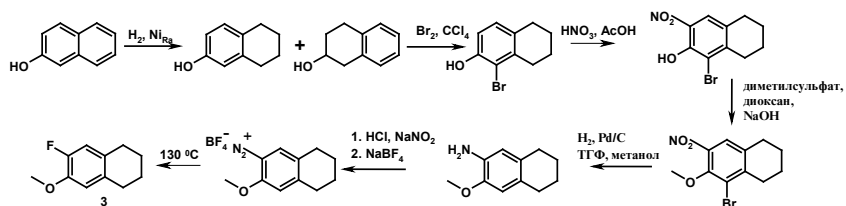
17 а –Этинилэстрадиол (**2**) имеет высокую гормональную активность и низкую канцерогенность и в настоящее время широко используется в клинике в отличие от 2-фторэстрадиола, который обладает лучшими биологическими свойствами: гиполипидимическая активность, положительное влияние на обмен кальция в кости на ряду с полным отсутствием канцерогенности.



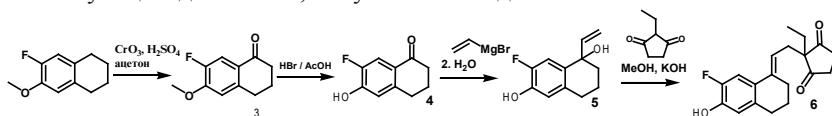
Причиной неиспользования в клинике 2-фтор эстрадиола является немасштабируемость и дороговизна его синтеза.

Ранее на кафедре ХПС были разработаны схемы синтеза 8 а-аналогов стероидных эстрогенов, содержащих фтор в положении 2 [4]. Было показано, что они проявляют хорошее остеопротекторное действие при пониженном утеротропном, кроме того, они снижают холестерин в сыворотке крови, что важно при лечении ряда сердечно-сосудистых заболеваний. Однако снятие метильной группы в положении 3 приводит к крайне низким выходам целевых продуктов.

Цель данной работы разработать схему синтеза аналогов стероидных эстрогенов, содержащих фтор в положении 2, исключая стадию снятия защиты в положении 3. Ключевое соединение **3** синтезировали ранее предложенным методом [4].



Окислением тетралина **3** с последующим снятием метильной защиты впервые получен тетралон **4**. Последующая реакция с винилмагний бромидом привела к получению винилкарбинола **5**, который конденсировали с соответствующим дикетоном, получая секосоединение **6**.



Дальнейшая схема превращений, включающая циклодегидратацию и последующее каталитическое гидрирование, приводит к получению целевых аналогов стероидных эстрогенов **7**, содержащих фтор в положении 2 и гидроксильную группу в положении 3. От этих соединений ожидаются хорошие остеопротекторные и гиполипидимические свойства, а так же отсутствие канцерогенности. Такие аналоги являются перспективными для создания средств заместительной гормональной терапии.

Литература:

- [1] Key T., Appleby P., Barnes I., Reeves G.J. *Natl. Cancer Inst.*, **94**, 606—616 (2002).
- [2] Liehr J.G. *Mol. Pharm.*, **23**, 278—281 (1982).
- [3] Loeb L.A., Preston B.D. *Ann. Rev. Genet.*, **20**, 201—203 (1986).
- [4] Белов В. Н. и др. *ЖОРХ*, **33** (3), 315—323 (2007).

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НОВЫХ СМЕШАННЫХ ФОСПОНИЕВО-ЙДОНИЕВЫХ ИЛИДОВ

Таранова М. А., Балыгина А. М.

аспирант, 1 г/о

кафедра Органической химии, Химический факультет,

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

taranova_ma@mail.ru

к. х. н., Матвеева Е. Д.

Разработан метод синтеза бензоилзамещенных смешанных фосфони-ево-йодониевых илидов (**3a, b**) на основе **арилдифенилфосфинов (1a, b)** с гетероциклическими заместителями у атома фосфора (рис. 1).

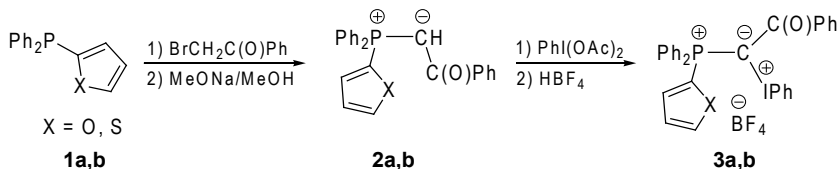


Рис. 1

Показано, что полученные илиды (**3a, b**), как и смешанный илид на основе трифенилфосфина [1, 2], вступают в реакцию с ацетиленами с образованием либо конденсированных гетероциклических систем — λ^5 -фосфининофурана и λ^5 -фосфининотиофена (**4a, b**), либо фосфонийзамещенных фуранов (**5a, b**), что зависит от заместителя в ацетилене (рис. 2).

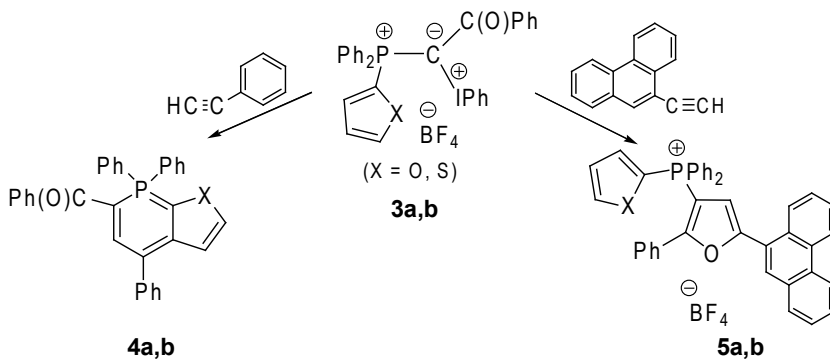


Рис. 2

Установлено, что заместитель в фосфониевом фрагменте влияет на реакционную способность смешанных фосфониево-йодониевых илидов — в отличие от бензоилзамещенного смешанного илида на основе трифенилфосфина, который взаимодействует с ацетиленами в условиях УФ-облучения [1, 2], илиды (**3a**, **b**) вступают в реакцию с ацетиленами за считанные секунды без УФ-облучения.

Литература:

- [1] Matveeva E. D., Podrugina T. A., Pavlova A. S., Mironov A. V., Borisenko A. A., Gleiter R., Zefirov N. S. *J. Org. Chem.*, **74**, 9428—9432 (2009).
 [2] Matveeva E. D., Podrugina T. A., Taranova M. A., Mironov A. V., Borisenko A. A., Gleiter R., Zefirov N. S. *J. Org. Chem.*, **76**, 566—572 (2011).

ПЕРЕГРУППИРОВКА α -АМИНОКАРБОНИЛ-О-ВИНИЛАЦЕТАМИДОКСИМОВ, РИВОДЯЩАЯ К ПРОИЗВОДНЫМ 2-АМИНОПИРРОЛОВ

Пивнева Е. Е.

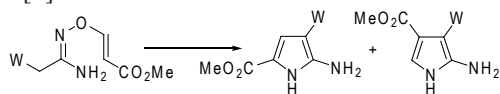
студент, 5 курс

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

kalinka_kate@mail.ru

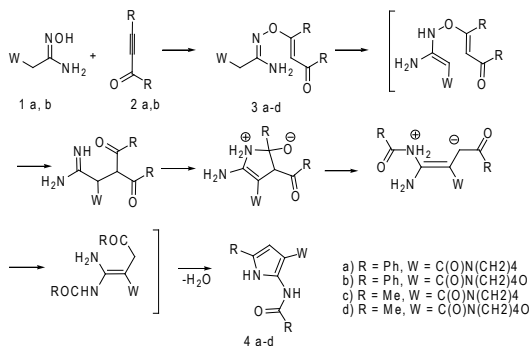
к. х.н., ст. преп. Дарьин Д. В.

Недавно в нашей лаборатории было показано, что О-винилацетамидоксимы, аддукты амидоксимов, содержащих электроноакцепторные заместители в α -положении, с ацетиленовыми сложными эфирами, превращаются путем перегруппировки Коупа и последующей циклизации в изомерные 2-аминопирролы [1]:



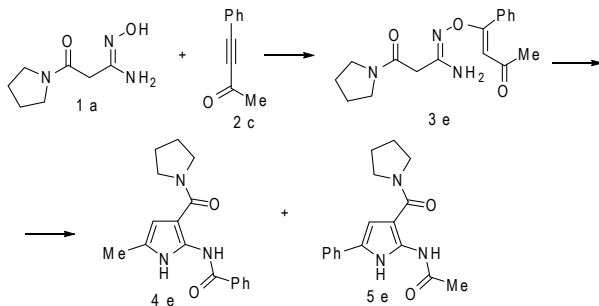
Мы исследовали поведение в этой реакции аддуктов **3 a**, **b** амидоксимов **1 a**, **b** и ацетиленового кетона **2 a**. Оказалось, что в этом случае перегруппировка происходит очень легко, уже при комнатной температуре. Поскольку перегруппировка с заметной скоростью протекает в условиях синтеза аддуктов **3 a**, **b**, их выделение в чистом виде весьма затруднительно. Перегруппировка сопровождается расщеплением промежуточного β -дикетона с переносом бензоильной группы на атом азота и приводит к ацилированным аминопирролам **4a**, **b** [2]. Наилучших выходов указанных

пирролов удалось добиться при проведении реакции *in situ* при 40⁰С.



Аддукты **3 c, d** образуются значительно легче и быстрее, чем аддукты **3 a, b**, а для их превращения в аминопирролы **4c, d** требуются более жесткие условия — кипячение в толуоле.

Аддукт **3e** амидоксима **1 a** с несимметрично замещенным пропиномом **2 c** в результате перегруппировки даёт смесь двух изомерных пирролов **4 e** и **5 e**:



Литература:

- [1] Галенко А. В., Селиванов С. И., Лобанов П. С., Потехин А. А., *Хим. Гетероцикл. Соед.*, № 9, 1328, (2007).
- [2] Пивнева Е. Е., Дарьин Д. В., Галенко А. В., Лобанов П. С., *Хим. Гетероцикл. Соед.*, № 12, 1893—1895 (2010).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЗОДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СУПЕРДИПОЛЯРОФИЛАМИ

Иванов А. В., Шахмин А. А.

аспирант, 2 курс

Кафедра органической химии, химический факультет, СПбГУ,

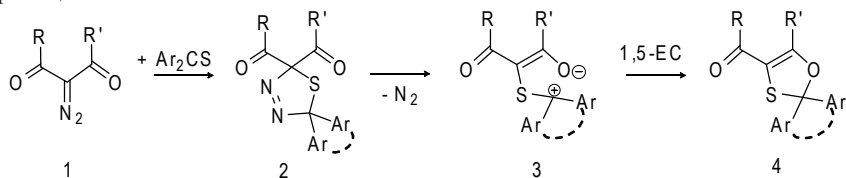
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: Мсmumelb@narod.ru

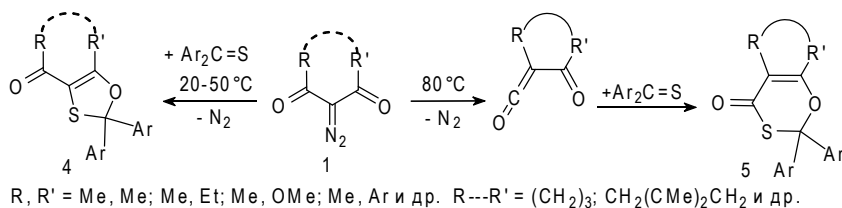
д. х. н., проф. Николаев В. А.

Циклоприсоединение (ЦП) диазоалканов и 2-диазокетонов к непредельным связям является эффективным методом синтеза гетероциклических соединений [1, 2]. В то же время, циклоприсоединение 2-диазо-1,3-дикарбонильных соединений к обычным диполярофилам не характерно, и даже использование для этих целей тиокетонов, так называемых «супердиполярофилов» [3], не увенчалось успехом [4]. Цель данной работы заключалась в изучении реакций 2-диазо-1,3-дикарбонильных соединений с ароматическими тиокетонами и разработке на этой основе новых методов синтеза S- и O-содержащих гетероциклов.

Впервые установлено, что ациклические диазодикетоны и диазокетозиферы **1 а** уже при комнатной температуре реагируют с ароматическими тиокетонами. Первичные продукты циклоприсоединения, триадиазолины **2**, в обычных условиях (18—20 °С, раствор), как правило, неустойчивы и после элиминирования азота с последующей 1,5-электроциклизацией промежуточного тиокарбонильного илида **3** дают в качестве конечных продуктов реакции оксатиолены **4**.



Наиболее активными тиокетонами в этой реакции оказались тиофлуоренон и тиобензофенон. При повышении температуры до 50 °С наблюдается значительное увеличение скорости реакции. Кинетические исследования показывают, что исследуемые диазодикарбонильные соединения **1** в этих условиях достаточно стабильны, что позволяет сделать вывод о том, что в данном случае имеет место именно циклоприсоединение, а не термическое разложение диазодикарбонильного соединения и последующие превращения диацилкарбена.



Взаимодействие циклических диазодикетонов **1** с тиокетонами протекает гораздо медленнее и обычно требует повышенной температуры (80 °C и более). При этом диазодикетоны **1** частично отщепляют азот и превращаются в 2-оксокетены (продукты перегруппировки Вольфа), которые, в свою очередь, тоже реагируют с тиокетонами, давая циклоаддукты — оксатииноны **5**. Соотношение продуктов реакции **4** и **5** зависит от структуры диазодикарбонильного соединения и температуры реакционной среды.

Строение оксатиолонов **4** и оксатиинонов **5** надежно установлена с помощью комплекса спектральных методов, а также рентгеноструктурного анализа.

Авторы выражают глубокую признательность профессору Й. Зилеру (Университет Лейпцига, Германия) за проведение анализа кристаллической структуры циклоаддуктов **4** и **5**.

Литература:

- [1] Regitz M., Heydt H, in „1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry“, Padwa A. ed., **1**, 393—558 (1984).
- [2] Коробицына И. К., Булушева В. В., Родина Л. Л., ХГС, № 5, 579—597 (1978).
- [3] Huisgen R., Langhals E., *Tetrahedron Lett.*, **30**, № 39, 5369—5372 (1989).
- [4] Kelmendi B., Mloston G., Heimgartner H., *Heterocycles.*, **52**, № 1, 475—482 (2000).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5,6-ДИАЛКИЛ-2-ХЛОРПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРЛОВ С ТИОЛАМИ

Максимова В. Н.

аспирант

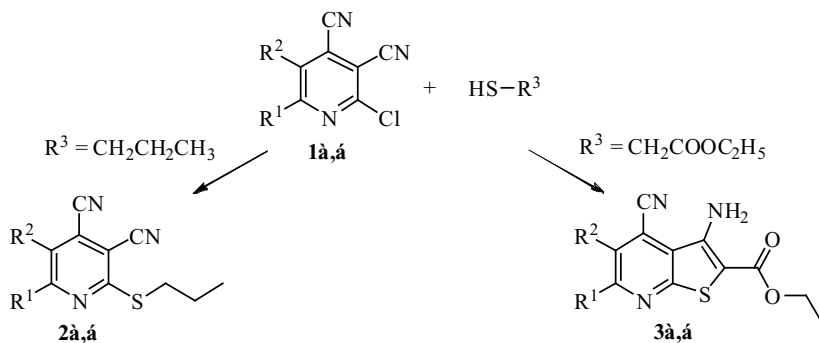
кафедра органической и фармацевтической химии, химико-фармацевтический факультет, ЧГУ им. И. Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

nikamaxim@mail.ru

к. х. н. Ершов О. В.

Галоген во втором положении пиридинового кольца, активированный наличием электроноакцепторных групп, может быть замещен при действии различных нуклеофилов.

Обнаружено, что 5,6-диметил-2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрил **1 а** взаимодействует с пропантиолом в этаноле в присутствии карбоната калия при комнатной температуре, а 2-хлор-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3,4-дикарбонитрил **1 б** при кипячении, с образованием соответствующих продуктов **2 а, б**. При длительном нагревании исследуемых соединений с этиловым эфиром меркаптоуксусной кислоты в аналогичных условиях в первоначальном продукте замещения реализуется внутримолекулярная циклизация активного метиленового звена по Циглеру-Торпу с формированием тиенопиридинов **3 а, б**.



1,2 R¹ = R² = Me (à), R¹ + R² = (CH₂)₄ (á) 3 R¹ = Me, R² = Et (à), R¹ + R² = (CH₂)₄ (á)

Структура соединений **2,3** установлена методами ИК-, ЯМР¹ Н-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0160 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДОВ НА ОСНОВЕ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ГИДРОСИЛАКТАМОВ

Ледовская М. С.

студент I курса магистратуры,
кафедра Органической химии,
Химический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: silver_moon55@mail.ru

Научные руководители:
д. х. н., проф. Молчанов А. П.,
к. х. н., ст. н. сотр. Степаков А. В.

Гидросилактамы широко используются в синтезе алкалоидов и их производных. Нами был разработан подход к синтезу новых систем — аналогов алкалоидов, содержащих изоксазолиновый цикл.

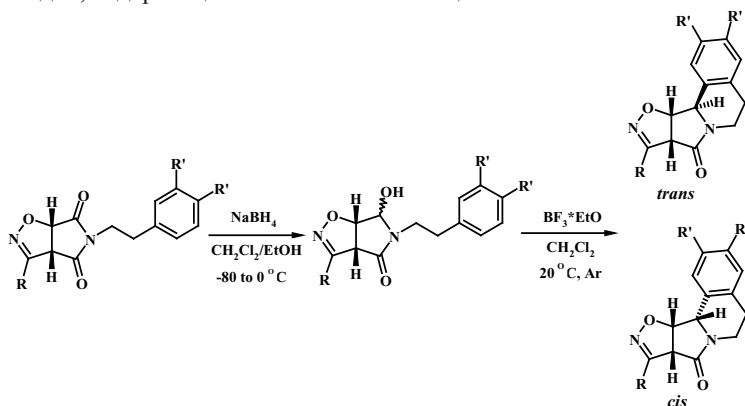


Таблица продуктов:

R	R'	выход, %	trans: cis
CO ₂ Et	H	90.4	чистый trans
CO ₂ Et	OMe	45.3*	4:1
Ph	H	95.0	3:1
Ph	OMe	95.0	6:5
<i>n</i> -MeC ₆ H ₄	H	78.4	5:1
<i>n</i> -MeC ₆ H ₄	OMe	95.0	3:2
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	H	97.3	7:1
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	OMe	90.1	6:5

* — выход после ПТСХ)

Структура полученных соединений подтверждена методами ^1H и ^{13}C ЯМР, элементным анализом, также дополнительно сделан рентгеноструктурный анализ одного из соединений.

БРОМИРОВАНИЕ СИММЕТРИЧНЫХ И НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИИЛИДЕНЦИКЛАНОНОВ

Вальковская К. А., Андреев И. Е.

студентка, 5 курс, аспирант 2 года обучения
кафедра органической и биорганической химии
Институт Химии
СГУ им. Чернышевского, г. Саратов, Россия
nemets_512@mail.ru
д. х. н., проф. Кривенько А. П.

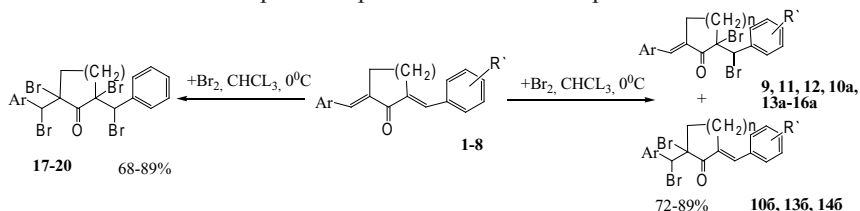
Электрофильные реакции кросс-сопряженных диенонов циклических кетонов, в частности бромирование, мало изучены по сравнению с широко представленными в литературе нуклеофильными реакциями [1]. Продукты электрофильного присоединения брома к этиленовым связям енонов являются основой для построения гетероциклов, в том числе и недоступных на основе диенонов, интерес к которым обусловлен их полезными свойствами.

В настоящей работе, являющейся продолжением ранее начатых нами исследований [2], приведены новые данные по изучению бромирования кросс-сопряженных диенонов циклопентанового и циклогексанового ряда, различающихся природой периферических замещающих групп, а также по установлению регионаправленности и региоспецифичности дибромирования.

При выдерживании эквимольных количеств диилиденцикланонов **1—8** и брома при 0°C в хлороформе происходит образование дибромаддуктов **9—16**. В случае несимметричных диенонов **2**, **5** и **6** возникают смеси региоизомеров **10 а, б**, **13 а, б**, **14 а, б** с различным соотношением. Присоединение брома происходит преимущественно по экзоциклической двойной связи со стороны наиболее электронодонорного заместителя (соотношение региоизомеров составляет **10 а: б** = 3:1, **13 а: б** = 1:1,2, **14 а: б** = 1,5:1). Бромирование 5-нитрофурил (5-нитротриенил)содержащих кетонов **7,8** протекает региоспецифично с образованием продуктов присоединения брома по двойной связи стирильного заместителя (соединения **15,16**). ЯМР ^1H спектры содержат синглеты метиновых протонов бензильного

(5,76—6,10 м. д.) и арилметильных заместителей (5,80—6,18 м. д.), сравнение интегральных интенсивностей которых позволило определить соотношение изомеров.

Для определения изомерной принадлежности к формам «а» и «б» были синтезированы тетрабромаддукты — соединения **17—20** (0°С, хлороформ, соотношение субстрат: реагент = 1:2), что позволило установить положение сигналов метиновых протонов разного типа в спектрах ЯМР¹Н.



n=1: Ar=Ph; R=H (1,9,17), 3-NO₂(2,10a,6,18); Ar=C₆H₄NO₂-3; R=NO₂-3 (3,11).

n=2: Ar=Ph; R=H(4,12,19), C₆H₄OMe-4 (5,13a,6), C₆H₄NO₂-3 (6,14a,6,20), FuNO₂-5 (7,15), ThNO₂-5 (8,16).

ИК-спектры дибромаддуктов **9—16** содержат полосы поглощения связи C=C (1554—1566 см⁻¹) и сопряженной карбонильной группы (1651—1675 см⁻¹), тетрабромаддуктов — валентные колебания несопряженной оксогруппы (1700—1720 см⁻¹).

В дальнейшем планируется разделение смеси региоизомеров и изучение их реакций с N-нуклеофильными реагентами.

Литература:

- [1] Chebanov V.A., Desenko S.M., Gurley T.W. *Azaheterocycles Based on α , β -Unsaturated Carbonyls* Springer Verlag Berlin Heidelberg. 210 (2008).
- [2] Фомина Ю. А., Андреев И. Е., Кривенько А. П. *Сб. материалов Международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии в исследованиях молодых учёных»*. Астрахань, 106—107 (2006)

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВРЕМЕННОГО ТУАЛЕТНОГО МЫЛА НА ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ОТДЕЛЬНЫХ ЕГО КОМПОНЕНТОВ

Абрагина Е. А.

студент 4-го курса, кафедра химии, ФХЭ

ВлГУ, Владимир. Россия

23101989@rambler.ru

Научный руководитель Орлин Н. А. к. х. н., профессор

Ассортимент туалетного мыла в современной торговой сети огромный. За последние 10 лет появилось в продаже более 1500 новых разновидностей мыла. На полках располагаются красиво оформленные брикеты этого гигиенического продукта. Разбегаются глаза: какое мыло выбрать? Конечно, выбирают то, у которого красивая упаковка или то, которое дешевле. Возникает вопрос, по каким критериям нужно выбирать туалетное мыло? Часто покупатели, особенно покупательницы жалуются, что какие-то марки мыла сушат кожу или еще хуже — вызывают аллергическую реакцию.

В составе современного туалетного мыла содержится более полутора десятка компонентов. Состав перечислен на упаковке очень мелким шрифтом, которого даже достаточно зрячий человек в условиях магазинного освещения, не может прочитать, не говоря уже о названиях самих компонентов (иногда зашифрованных кодовым обозначением). Нужно быть хорошим химиком, чтобы разобраться в экологической безопасности каждого компонента мыла. Среди компонентов почти каждого сорта мыла, наряду с традиционными веществами, составляющими сущность мыла, есть вещества-красители, стабилизаторы, ароматизаторы и ряд других ингредиентов, которые по разному могут влиять на кожу индивидуального человека.

В данной работе проведено исследование 5 сортов мыла на экологичность их отдельных компонентов. Объектами являлись следующие сорта мыла: «Safeguard», «Fa», линолиновое, «Dave» и детское. Предварительные исследования дали следующие результаты: мыло «Fa» оказалось самым агрессивным по показателю pH, мыло «Safeguard» имеет очень резкий запах, способный вызывать аллергию у людей, чувствительных к ароматизаторам.

Чтобы оценить экологичность отдельных компонентов мыла рассмотрим его состав на примере мыла «Safeguard». Ингредиентами данного мыла являются следующие вещества: талловат натрия, пальмовое масло, глицерин, трихлоркарбан, витамин Е, токоферол, лимонная кислота, хлорид натрия, линалол, цитронеллол, геранил, бензил бензоат, С177891-диоксид титана, С17005 (отдушка), С1420990 (краситель бриллиантовый голубой).

Мало кто знает, что собой представляют такие компоненты мыла, как трихлоркарбан, линалол, цитронеллол, геранил, бензил бензоат, С17005, С1420990. В мыло «Fa» дополнительно входит цетеарил глюкозид, ЭДТА (в мыле нет расшифровки, что это за вещество), бутилированный гидрокситолуол. В детское мыло добавили некое вещество «Антол П-2». В ланолиновом мыле обнаружены триэтаноламин, «ПЭГ-9». Что касается мыла «Dave», то в его составе обнаруживается вообще 24 компонента. Возникает вопрос: **зачем так много ингредиентов в туалетном мыле? И все ли компоненты безвредны?** Исследования показали, что кожа конкретных людей по-разному воспринимает воздействие на нее отдельных компонентов туалетного мыла. У одних испытуемых возникла сухость кожи, у других — покраснение, у третьих — вообще неприятное ощущение на коже. Особенно следует отметить, что антибактериальное мыло «Safeguard» и мыло «Fa» неблагоприятно воздействуют на кожу. Обладая выраженными антибактериальными свойствами и, убивая вредные бактерии, они уничтожают также многие полезные, которые поддерживают нормальную флору наружного слоя кожи и защищают ее эпидермис. К тому же некоторые компоненты, входящие в состав мыла, способны вызывать аллергическую реакцию.

Немного о детском мыле. Его состав следующий: натриевые соли жирных кислот пищевых жиров, пальмового, кокосового масел, вода, норковый жир, глицерин, хлорид натрия, гидроксид натрия, антипал П-2, С177891. Нужно расшифровать, что собой представляет «Антипал П-2». Это смесь, в которую входят целлюлозная камедь, триэтанол амин, диэтилен гликоль, дисодиум ЭДТА, бензойная кислота, лаурокс-9 и лимонная кислота. Благодаря этой композиции «антипал-2» служит антиоксидантом, стабилизатором и пластификатором. Здесь возникает законный вопрос, а как этот «антипал-2» может сказываться на нежной коже младенцев? В принципе, норковый жир, глицерин, кокосовые и пальмовые масла являются хорошими увлажнителями для кожи. Однако высокий показатель рН оказывает неблагоприятное воздействие на кожу, высушивая ее. Это связано с содержанием в мыле свободной щелочи.

Приведем характеристику еще двух ингредиентов мыла. Так, добавка С124090 может вызывать приступы удушья у астматиков и аллергическую

реакцию у людей, чувствительных к аспирину. Триклокарбон может привести к нарушению ряда гормонов и эндокринной системы. Линалол и добавка «синий блестящий» могут вызвать сильную аллергическую реакцию.

После проведенных исследований хочется сказать: «Осторожно, господа, мыло!».

ПЕРЕРАБОТКА ПХБ В 4,4'-ДИОКСИБИФЕНИЛ

Алиев С. Б., Первова М. Г., Саморукова М. А., Ятлук Ю. Г.

студент, 6 курс, кафедра органической химии, химический факультет

УрГУ им. А. М. Горького, Екатеринбург, Россия

ИОС им. И. Я. Постовского, Екатеринбург, Россия

Email: sokhrab.aliev.chem@gmail.com

д. х. н. Ятлук Ю. Г.

Полихлорбифенилы (ПХБ) в больших объемах производились и широко использовались в промышленности в качестве диэлектриков, теплоносителей, пластификаторов. Однако в связи с выявленной высокой токсичностью, химической стабильностью и способностью служить источником экологически крайне опасных хлорированных дибензофуранов и дибензодиоксанов, их дальнейшее производство и применение было запрещено, что сделало актуальной задачу обезвреживания (уничтожения) накопленных запасов ПХБ. Основным направлением в решении этой задачи пока является сжигание ПХБ.

Настоящая работа направлена на решение фундаментальной задачи экологической химии — создание безопасной технологии переработки (утилизации) ПХБ, направленной на получение практически полезных и экологически безопасных соединений.

Наибольшее применение получила смесь конгенов, выделенных из технической смеси Совол (тетра-20%, пента-50%, гексахлорбифенилы-20%). Простейшим методом функционализации соединений такого типа является нуклеофильное замещение хлора на необходимую, например, гидроксильную группу. Однако, такое замещение для частично хлорированных соединений, таких как пентахлорбифенилы, протекает с трудом.

Нами предлагается схема переработки частично хлорированных бифенилов в 4,4'-диоксибифенил, который используют для получения ароматических полиэфиров, применяемых в качестве суперконструкционных полимерных материалов в авиационной, космической, радиоэлектронной, автомобильной и других отраслях промышленности. Первоначально осуществлялось перхлорирование пентахлорбифенилов реагентом ВМС (хлористый

сульфурил — монохлорид серы — алюминий хлористый), затем гидролиз полученных продуктов и в заключении дехлорирование. Данные по хлорированию пентахлорбифенилов представлены в таблице.

Таблица

Перхлорирование ПХБ с помощью реактива ВМС

Мольное соотношение ПХБ: SO ₂ Cl ₂	Время проведения реакции, ч	Среднее количество хлора в молекуле продукта, n	≤Cl ₇ , %	Cl ₈ , %	Cl ₉ , %	Cl ₁₀ , %
1:5	1	8,0	2	23	48	25
1:15	1	8,8	16	18	46	20
1:25	1	10	-	-	2	98
1:25	2	10	-	-	-	~100

Степень замещения рассчитывали из данных элементного анализа, соотношение продуктов хлорирования из данных ГХ/МС. Строение декахлорбифенила подтверждено сравнением спектров ЯМР¹³С с данными, описанными в литературе. Сопоставление ЯМР¹³С спектра продукта с преимущественным содержанием наохлахлорбифенила и литературных данных показывает, что соединение соответствует 2,2',3,3',4,4',5,5',6-наохлахлорбифенилу. Отнесение строение соединений Cl₈ затруднено ввиду сложности структуры спектра, однако, преимущественное присутствие 2,2',3,3',4,4',5,5'-октахлахлорбифенила, несомненно.

Гидролиз продуктов хлорирования осуществляли с помощью водного раствора гидроксида калия в диметилсульфоксиде. Продукты гидролиза подвергали восстановительному дехлорированию сплавом Ренея непосредственно в водном растворе гидроксида калия. Для декахлорбифенила имеет место полная конверсия в 4,4'-диоксибифенил. В случае наохлахлорбифенила имеются примеси фенолфенолов. При большом содержании в продуктах хлорирования октахлахлорбифенилов количество фенолфенолов существенно возрастает. Соотношение и идентификацию *o*-, *m*-, *n*-фенолфенолов проводили с помощью ГХ/МС, полученные данные хорошо согласуются с данными ЯМР 1 Н — спектроскопии.

Проведенные исследования позволяют оптимизировать процесс превращения стойких органических загрязнителей 2-го класса опасности: ПХБ из смеси Совол в 4,4'-диоксибифенил и смесь фенолфенолов. О применении 4,4'-диоксибифенила было сказано выше, смесь фенолфенолов может быть выделена и использована непосредственно для синтеза смешанных фенолформальдегидных смол. (методика его выделения также разработана).

Таким образом, все продукты переработки ПХБ по предлагаемой схеме могут быть использованы в качестве ценного сырья в химии высокомолекулярных соединений.

АМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ БЕНЗАЛЬДЕГИДЫ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3,4-ДИГИДРОПИРИМИДИНТИОНОВ

Аринова А. Е.

Магистрант, 2 курс

Карагандинский государственный университет,

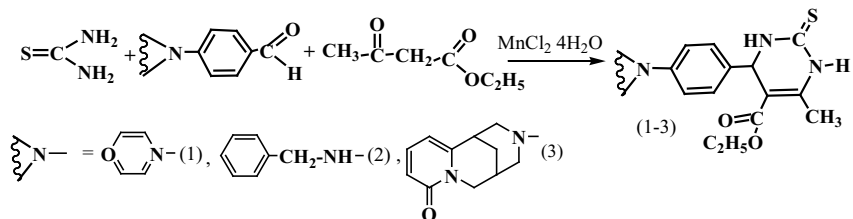
г. Караганда, Казахстан

e-mail: faziosu@rambler.ru

д. х. н., проф. Фазылов С. Д.

В реакции Биджинелли можно варьировать различные реагенты. В научной литературе много данных с участием ароматических альдегидов и их производных [1]. В настоящей работе в качестве альдегидной компоненты нами были использованы 4-аминобензальдегиды (1,2), синтезированные нуклеофильным замещением атома фтора в 4-фторбензальдегиде на аминофрагмент [2]. Взаимодействие аминов с 4-фтор-бензальдегидом осуществлялось в среде ДМФА в присутствии поташа при кипячении в течение 15—18 ч на глицериновой бане с выходом конечного продукта 58—63 %.

Типичная реакция Биджинелли с участием ацетоуксусного эфира, альдегида и (тио)мочевины обычно в стандартных условиях осуществляется в присутствии соляной и серной кислот, более предпочтительным является использование неорганических солей — кислот Льюиса. В стандартных условиях при кипячении в среде этилового спирта взаимодействие тиомочевины, этилового эфира ацетоуксусной кислоты и 4-аминобензальдегидов в присутствии катализатора $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ привело к образованию этил-6-метил-4- (4-аминофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидина карбоксилатов (1—3) с выходом 75—84 %.



Литература

- [1] Дьяченко Е. В., Глухарева Т. В., Николаенко Е. Ф., Ткачев А. В. *Известия Академии Наук Сер. хим.*, **6**, 1191—1198 (2004).
 [2] Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968.

ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ ЭТИЛ-3,3-ДИАМИНОАКРИЛАТА С 5-АЦЕТИЛ-2,6-ДИХЛОРПИРИМИДИНАМИ. ОБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Бакулина О. Ю.

студент, 2 курс

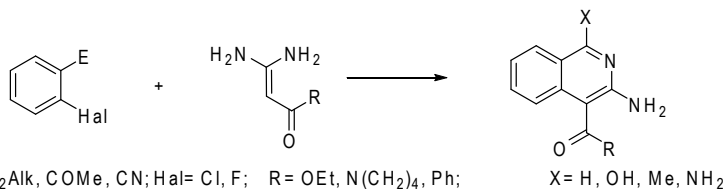
Кафедра органической химии, химический факультет,

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

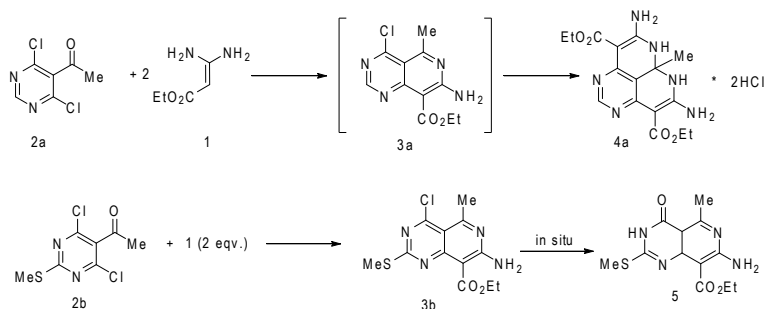
bakulina-o.y@yandex.ru

к. х. н., ст. преп. Дарьин Д. В.

Хорошо известно, что α -акцепторнозамещенные ацетамидины, выступают в реакциях с диэлектрофилами зачастую в качестве С, N-динуклеофилов (за счет существования в эндиаминной форме), в отличие от обычных амидинов, которые используются в органическом синтезе как N, N-динуклеофилы. За последние годы в нашей лаборатории был разработан новый подход к синтезу конденсированных аминозагетероциклов, основанный на реакции таких амидинов (ендиаминов) с ароматическими электрофилами, содержащими активный атом галогена в *орто*-положении к электрофильной группе [1].



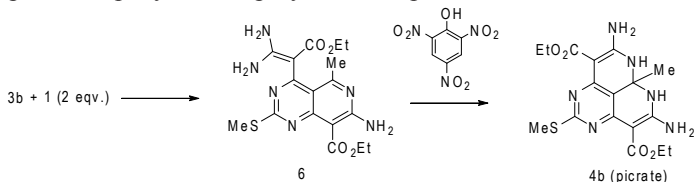
При проведении реакции эндиаминна 1 с кетоном 2 а вместо обычного продукта циклоконденсации 3 а был выделен трициклический продукт 4 а, его структура была надежно установлена [2]. Вместе с тем, проведение реакции кетона 2b (незначительно отличающегося структурно от кетона 2 а) в аналогичных условиях позволило выделить пиридопиримидин 3b с **высоким выходом**.



Целью нашего исследования было установить причины различного поведения кетонов 2 а и 2b в реакции с ендиамином 1 и подобрать условия селективной реакции образования альтернативных продуктов для обоих случаев. Здесь можно отметить, что структуры типа 4 представляют собой абсолютно новые конденсированные азагетероциклические системы.

Логично предположить, что трициклический продукт образуется путем последовательных реакций кетона с двумя эквивалентами ендиамина с образованием продуктов 3 и 4 соответственно. Пиридопиримидин 3b может быть выделен легко, поскольку он выпадает в осадок из реакционной смеси; в случае же кетона 2 а в осадок выпадает лишь продукт 4 а. При этом а) попытка растворить выпавший из реакционной смеси продукт 3b приводит к тому, что в дальнейшем выпадает уже в основном продукт замещения второго атома хлора водой (5b), которая выделяется при циклоконденсации; б) попытки выделить промежуточный продукт 3 а не увенчались успехом, по всей видимости, из-за гидролиза, протекающего как в растворах, так и на силикагеле.

С целью получить трициклический продукт из кетона 2b, продукт первоначальной циклоконденсации был введен в реакцию с ендиамином 1 в отсутствие воды, при этом образовалось стабильное вещество (6), которое было полностью охарактеризовано. Далее были предприняты попытки проведения термической циклизации, которые не увенчались успехом. Наилучший результат был достигнут действием пикриновой кислоты в кипящем ацетонитриле, при этом продукт 4b образуется быстро и с высоким выходом.



По всей видимости, циклизации в конечный продукт реакции 4 способствует кислый катализ, роль которого в случае реакции с кетоном 2 а выполняет гидрохлорид ендиамина 1, образующийся после замещения атома хлора.

Высокую реакционную способность атома хлора в пиридопиримидинах 4 можно объяснить в точки зрения невыгодного расположения в непосредственной близости в одной плоскости метильной группы и атома хлора, что вызывает значительное напряжение, которое снимается в промежуточном сигма-комплексе после атаки кольца кольца нуклеофилом.

Литература:

- [1] Селиванов С. И., Дарьин Д. В., Лобанов П. С., Потехин А. А. Химия гетероциклических соединений, № 7, с. 1036—1043 (2004).
- [2] Ян С. Ф., Дарьин Д. В., Лобанов П. С., Потехин А. А. Химия гетероциклических соединений, № 4, с. 585—588 (2008).

АСИММЕТРИЧЕСКОЕ АЛЛИЛИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛБЕНЗОТИАЗОЛ-5-КАРБАЛЬДЕГИДА АЛЛИЛТРИБУТИЛСТАННАНОМ

Белабенко А. С.

магистрант,

кафедра органической химии, химический факультет, БГУ, г. Минск,

Республика Беларусь

bas00@open.by

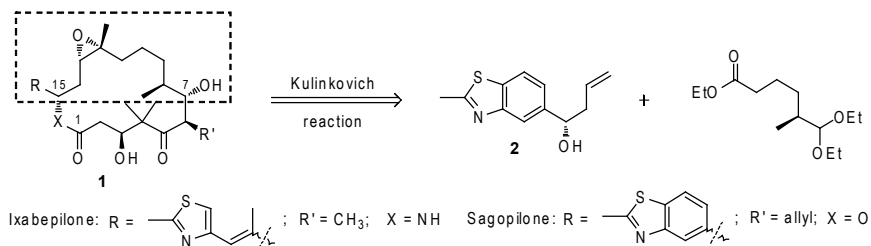
канд. хим. наук, доцент Матюшенко Е. А.

Одними из многообещающих кандидатов для использования в химиотерапии рака являются эпотилоны **1** — биологически активные макролиды с выраженными противоопухолевыми свойствами [1] (схема 1). Синтетический 15-аза-аналог природного эпотилона В — иксабепилон — успешно прошел клинические испытания и является действующим веществом противоопухолевого препарата «Ixemptra» [1]. Для ряда эпотилонов в настоящее время проводятся интенсивные клинические испытания, в том числе для полностью синтетического аналога — сагопилон. Поэтому разработка новых методов получения эпотилонов, их структурных фрагментов и аналогов представляется актуальной.

Недавно в БГУ был разработан полный синтез эпотилона D [2], основанный на использовании синтетического потенциала реакции циклопропанирования сложных эфиров реактивами Гриньяра в присутствии Ti (O-

Pr)₄ (реакция Кулинковича). Целью данной работы был асимметрический синтез ранее не описанного (по данным БД Reaxys®) гомоаллилового спирта 1- (2-метилбензотиазол-5-ил)-бут-3-ен-1-ола **2**, который может быть использован для формирования C7-C15 фрагмента сагопилона по реакции Кулинковича (см. схему 1).

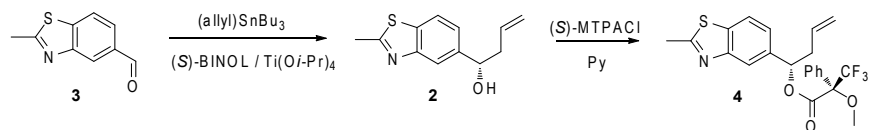
Схема 1.



Одним из способов получения гомоаллиловых спиртов в энантиомерно чистой форме является аллилирование альдегидов аллилстаннанами в присутствии хиральных катализаторов на основе 1,1'-би-2-нафтола (BINOL). Классическим вариантом методики аллилирования является вариант, предложенный Кеком [3] — использование аллилтрибутилстаннана и катализатора на основе (*S*)- или (*R*)-BINOL в комбинации с Ti (*Oi*-Pr)₄ в CH₂Cl₂ при –20 °С в присутствии 4Å молекулярных сит или без них. Аллилирование 2-метилбензотиазол-5-карбальдегида **3** в этих условиях привело к оптически активному гомоаллиловому спирту **2** с выходом 44% и 51% *ee* (см. схему 2 и таблицу). Энантиомерный избыток определяли по ЯМР спектрам соответствующего эфира Мошера **4**.

С целью повышения выхода и *ee* были апробированы модифицированные методики аллилирования — в толуоле при пониженной или комнатной температуре [4, 5], а также в присутствии активирующих добавок — трифторуксусной кислоты либо триметилбората. Наибольший выход (87%) и энантиоселективность (67% *ee*) были получены в толуоле при комнатной температуре в присутствии 20% катализатора.

Схема 2.



Таблица

	Растворитель	Температура, °С	Кол-во катализатора, и мольное соотн. Ti (Oi-Pr) ₄ : (S)-BINOL	Добавки	ее %	выход %*
1	CH ₂ Cl ₂	-18	10 мольн. %, 1:1	-	51	44
2	PhCH ₃	комн.	10 мольн. %, 1:1	-	59	28
3	PhCH ₃	комн.	20 мольн. %, 1:1	-	67	87
4	PhCH ₃	комн.	10 мольн. %, 1:1	B (OCH ₃) ₃	54	21
5	PhCH ₃	комн.	10 мольн. %, 1:1	CF ₃ COOH	24	33
6	PhCH ₃	комн.	10 мольн. %, 1:2	CF ₃ COOH	40	44

*выход выделенного продукта.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что асимметрическое аллилирование по Кеку является малоприменимым для получения гомоаллилового спирта **2**.

Литература:

- [1] The Epothilones: An Outstanding Family of Anti-Tumor Agents/K.-H. Altmann [et al.]. — Wien: Springer-Verlag, 2009. — 260 p.
- [2] Hurski A. L., Kulinkovich O. G. *Tetrahedron Letters*, **51**, 3497—3500 (2010).
- [3] Keck G. E., Tarbet K. H., Geraci L. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8467—8468 (1993).
- [4] Keck G. E., Geraci L. S. *Tetrahedron Letters*, **34**, 7827—7828 (1993).
- [5] Kurosu M., Lorca M., *Synlett*, 1109—1112 (2005).

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЗО- И ГИДРАЗОНПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОПИРРОЛОИМИДАЗОЛОНОВ

Белоусова О. А., Гринёв В. С.

студентка 5-го курса, каф. орг. и биоорг. химии Института химии

СГУ им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия.

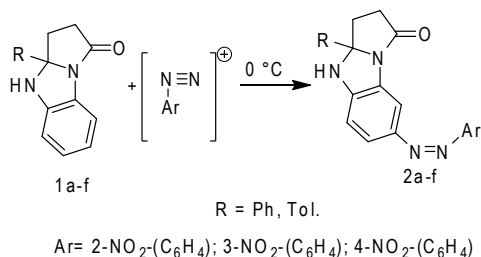
м. н. с. ИБФРМ РАН, Саратов, Россия.

e-mail: Beloousova011@yandex.ru

Научный руководитель: д. х. н., проф. Егорова А. Ю.

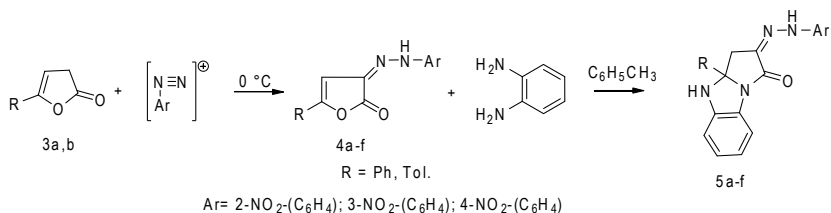
Соединения, имеющие в своём составе активированное ароматическое кольцо, являются перспективными для использования в реакциях с диазокомпонентами. В молекулах синтезированных [1] 3α-замещённых 2,3,3α,4-тетрагидро-1*H*-бензо [*d*]пирроло [1,2-*a*]имидазол-1-онов **1** есть несколько нуклеофильных центров, которые могут быть подвергнуты электрофильной атаке катиона диазония. Показано, что при азосочетании соединений **1** с солями диазония образуются продукты электрофильного

замещения в активированном ароматическом ядре **2**, продукты замещения по метиленовому звену пирролонового фрагмента, а также триазеновые производные обнаружены не были:



Регионаправленность атаки катиона диазония была подтверждена квантово-химическими расчётами, а также методами ЯМР¹ H и ¹³ C в том числе с привлечением двумерных экспериментов ЯМР¹ H-¹ H COSY и ¹H-¹³C HSQC. На основании этих данных полученные соединения были охарактеризованы как 3а-замещённые 7- ((4-нитрофенил)диазенил)-2,3,3а,4-тетрагидро-1H-бензо [d]пирроло- [1,2-а]имидазол-1-оны **2**.

Нами установлено, что получить гидразонопроизводные 3а-замещённых 2,3,3а,4-тетрагидро-1H-бензо [d]пирроло [1,2-а]имидазол-1-онов становится возможным альтернативным путём — двухстадийным синтезом, на первой стадии которого были получены 5-замещённые 3-арилгидразоно-3 H-фуран-2-оны **4** на основе реакции азосочетания 5-R-3 H-фуран-2-онов **3**. На второй стадии соединения **4** были вовлечены в реакцию с 1,2-фенилендиамином. На основании данных физико-химических исследований, установлено, что продуктами реакции являются 3а-замещённые 2- (2- (4-арил) гидразоно)-2,3,3 а,4-тетрагидро-1 H-бензо [d]пирроло [1,2-а]-имидазол-1-оны **5**:



Таким образом, установлено, что при прямом взаимодействии 3а-R-2,3,3а,4-тетрагидро-1H-бензо [d]пирроло [1,2-а]имидазол-1-онов с солями диазония образуются продукты замещения в положении 7 трициклической

системы, а 2-гидразонозамещённые производные могут быть получены модификацией 3-арилгидразоно-3-Н-фуранонового цикла под действием бинуклеофильного агента.

Литература:

- [1] В. С. Гринёв, О. А. Амальчиева, А. Ю. Егорова, Е. В. Любунь, Ж. Орг. Х., **46**, 1376—1379 (2010).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-0064 а).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРАХМАЛА ТЕЛОРЕЗА АЛОЭВИДНОГО

Бельгибаева А. М.

Студентка, 5 курс

Кафедра химии и методики преподавания химии,
химико-биологический факультет

ОмГПУ, Омск, Россия

asel89—11@mail.ru

к. п. н., доцент Алехина Е. А.

Известно, что крахмал находит широкое применение в пищевой и картонажной и медицинской промышленности. В настоящее время основное количество крахмала вырабатывают из зерна (кукурузы, пшеницы, риса и др.) и корне-клубневого сырья (картофель), которые также являются важной частью рациона питания человека. Замена пищевых растительных источников крахмала на непищевые крахмалоносные растения является важной хозяйственной задачей. К таким перспективным источникам крахмала относится телорез алоэвидный (*Stratiotes aloides*). **Качественное обнаружение крахмала**, выполненного на гистологических препаратах телореза, показало, что мелкие зерна занимают более половины объема клеток. Крахмал локализован во всех частях растения, но наиболее богатыми являются стебель, базальные участки листьев, турiony. Анализ физико-химических характеристик телорезного крахмала свидетельствует об идентичности характеристик картофельного крахмала.

Полученные значения молекулярных масс телорезного и картофельного крахмалов незначительно отличаются друг от друга. Исследования молекулярных масс, а также результаты фракционирования показали, что как в картофельном, так и в телорезном крахмале преобладает амилопектиновая фракция. Степень полимеризации телорезного крахмала близка к степени

полимеризации картофельного крахмала. Для определения сезонной динамики накопления крахмала и его физико-химических характеристик сравнивались средние значения характеристик осеннего и летнего телорезного крахмала (t -критерий Стьюдента). Вычисленное значение критерия для сравнения средних значений рН осеннего и летнего телорезного крахмала с вероятностью 95% меньше табличного ($t_{\text{табл}} = 1,96$, $t_{\text{расч}} = 7,70$), различия между выборками признаются статистически значимыми. Полученные значения рН телорезного и картофельного крахмала близка 7, что соответствует требованиям ГОСТ. При сравнении средних значений рН картофельного и телорезного крахмала выявлено, что результаты двух серий анализов не совпадают ($t_{\text{табл}} = 1,96$, $t_{\text{расч}} = 4,02$), расхождение средних статистически значимо. При сравнении данных о температуре клейстеризации, полученных в ходе эксперимента с известными данными, установлено, что значение температуры клейстеризации телорезного крахмала близка значению температуры клейстеризации кукурузного крахмала. При сравнении средних значений картофельного и телорезного крахмала выявлено, что результаты двух серий анализов не совпадают ($t_{\text{табл}} = 2,09$, $t_{\text{расч}} = 6,17$). Расхождение между выборками по среднему значению статистически значимо. Полученные значения влажности и кислотности солей, входящих в состав телорезного и картофельного крахмала близки между собой и соответствуют требованиям ГОСТ. Сезонная динамика в таких показателях как кислотность солей и влажность не прослеживается. Многие характеристики телорезного крахмала схожи с характеристиками картофельного, поэтому возникает возможность использования телорезного крахмала в качестве альтернативы картофельному, а телорез обыкновенный может быть использован как потенциальный источник крахмала.

Примечание: автор выражает благодарность к.б.н. А.Н. Ефремову за предложенную тему и к.п.н. доценту Е.А. Алехиной за постоянную помощь и поддержку при выполнении данной работы

СИНТЕЗЫ 2-(4-R-ФЕНИЛ)-3-БЕНЗИЛ-1,3-ТИАЗОЛИДИН-4-ОНОВ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ

Болдашевский А. В.

Магистрант, 2 курс

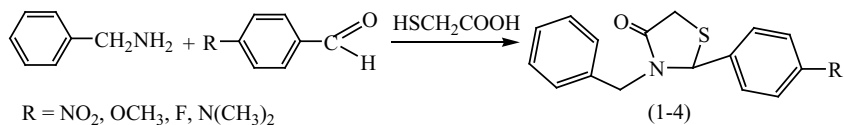
Инновационный Евразийский университет, г. Павлодар, Казахстан

e-mail: faziosu@rambler.ru

д. х. н., проф. Фазылов С. Д.

Соединения ряда 1,3-тиазолидинона приобретают все большее значение в фармацевтическом производстве, биохимии, клинической и экспериментальной медицине [1]. Наиболее распространенный способ синтеза 1,3-тиазолидинон-4-онов — это двухстадийное взаимодействие смеси альдегида (кетона), амина и тиоуксусной кислоты при кипячении с азеотропной отгонкой выделяющейся воды. Длительность реакции в условиях конвекционного нагрева варьирует в диапазоне от 6 до 15 часов. Известно, что применение микроволнового облучения способно значительно — в десятки и сотни раз способно уменьшить время протекания реакции [2].

Нами изучена возможность осуществления синтеза некоторых 1,3-тиазолидинон-4-онов взаимодействием трехкомпонентной системы в условиях микроволновой активации в среде ДМФА по следующей схеме:



В ходе эксперимента было установлено, что наиболее эффективным является проведение реакции при мощности облучения 350 Вт и длительности экспозиции 10—15 минут. Выходы соответствующих 2-(4-R-фенил)-3-бензил-1,3-тиазолидин-4-онов (1—4) составляют 59—84%. Синтезированные производные 1,3-тиазолидин-4-онов (1—4) представляют собой масла, растворимые в полярных органических растворителях. Состав, строение, индивидуальность синтезированных соединений (1—4) подтверждены данными элементного анализа, ИК-, ЯМР¹ Н-спектроскопии.

Литература

- [1] Singh S. P., Parmar S. D., Raman K. *Chem. Rev.*, **81**, 175—203 (1981).
- [2] Oliver C. Kappe. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6250—6284 (2004).

ПОЛИФТОРАРЕНСУЛЬФОНИЛБРОМИДЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Бредихин Р. А.

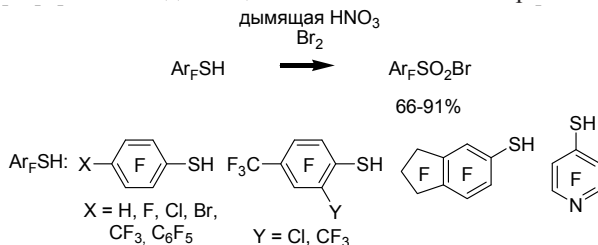
Аспирант, 3 год обучения

НИОХ СО РАН, Новосибирск, Российская Федерация

bred@nioch.nsc.ru

д. х.н., проф. Платонов В. Е.

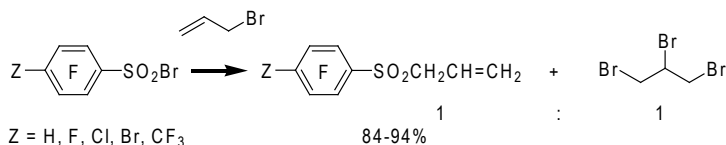
Среди полифтораренсульфонилгалогенидов до недавнего времени были известны лишь сульфонилфториды и -хлориды. Единственный представитель полифтораренсульфонилбромидов был получен в реакции пентафторфенилмагнийхлорида с диоксидом серы и бромом. При этом наблюдали образование значительного количества побочного продукта — бис(пентафторфенил)сульфона [1]. Недавно нами был разработан более удобный метод получения полифтораренсульфонилбромидов действием на полифторарентиолы смеси дымящей азотной кислоты с бромом [2].



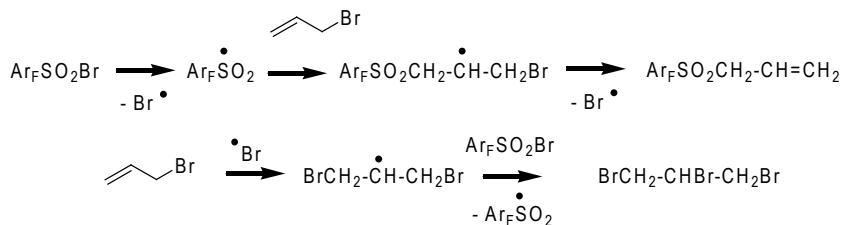
Полифтораренсульфонилбромиды представляют интерес для использования в органическом синтезе с целью введения в соединения полифтораренсульфонильной группы. В нефторированном ряду известны реакции радикального присоединения аренсульфонилгалогенидов к кратной углерод-углеродной связи [3].

В этой связи нами начато изучение реакций полифтораренсульфонилбромидов с непредельными соединениями.

Нами показано, что взаимодействие полифтораренсульфонилбромидов с бромистым аллилом приводило к аллилполифторарилсульфонам наряду с образованием 1,2,3-трибромпропана.

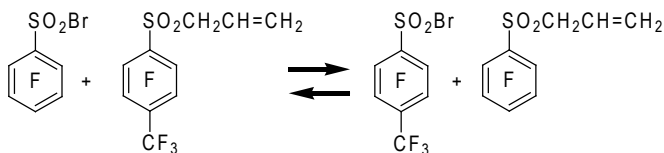


Процесс, вероятно, происходит по схеме, включающей генерацию полифтораренсульфонильного радикала, его присоединение к кратной связи бромистого аллила с образованием нового радикала и элиминирование атома брома из последнего, приводящее к аллилполифторарилсульфону.



В пользу радикального характера процесса свидетельствует тот факт, что реакция ускоряется при освещении рассеянным дневным светом, а также в присутствии CuI и замедляется при добавлении гидрохинона.

Найдено, что реакция аллилпентафторфенилсульфонов с полифтораренсульфонилбромидами является обратимой [4].



Полифтораренсульфонилбромиды также могут быть использованы для введения в молекулы других непрелельных соединений полифтораренсульфонильного фрагмента.

Литература:

- [1] Chen, Q. Y., Chen, M. F. *Chinese Chemical Letters*, **2**, 597—600 (1991).
- [2] Platonov, V. E., Bredikhin, R. A., Maksimov, A. M., Kireenkov, V. V. *J. Fluorine Chem.*, **131**, 13—16 (2010).
- [3] Ермошкин, А. А., Касаточкин, А. Н., Боярский, В. П. *Ж. Орг. Хим.*, **43**, 996—1000 (2007).
- [4] Бредихин, Р. А., Максимов, А. М., Платонов, В. Е. *Ж. Орг. Хим.*, **47**, (2011), в печати.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ГОМОГЕННОЙ СРЕДЕ

Быховцова Ю. В.

аспирант, второй год обучения по специальности — высокомолекулярные соединения

ИХ КНЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

ylya100287@mail.ru

д. х.н. Котельникова Н. Е.

к. х.н. Щербакова Т. П.

Реакции химического модифицирования такого природного полимера, как целлюлоза продолжают играть доминирующую роль в процессе комплексной переработки целлюлозосодержащих веществ. Это обусловлено тем, что большинство волокнистых и пленочных материалов на основе целлюлозы имеют такие полезные свойства, которые отсутствуют у изделий из синтетических полимеров.

Непосредственная переработка целлюлозы в волокна, нити, пленки, мембраны невозможна из-за ее неплавкости: температура перехода целлюлозы в вязкотекучее состояние значительно выше температуры начала ее термического распада. Поэтому, в промышленности переработку целлюлозы в гидратцеллюлозные волокна, пленки и мембраны осуществляют только через растворы, используя при этом либо растворы самой целлюлозы, либо растворы ее производных.

Следует отметить, что существует ограниченное число истинных растворителей целлюлозы, которые в процессе растворения не влекут за собой химического изменения полимера.

«Истинные» растворители целлюлозы применяются ограничено из-за их физико-химических и технологических недостатков. Путем решения этой проблемы является поиск, изучение и разработка технологических параметров для использования нетрадиционных или новых растворителей, в частности — неводных систем.

Одной из таких систем, известных в химии целлюлозы, но не нашедшей пока достойного применения является система ДМАА- LiCl . Использование таких систем в реакциях гомогенного модифицирования целлюлозы открывает широкие перспективы создания новых видов композиционных материалов с определенными физико-химическими характеристиками.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) является одним из многотоннажных производных целлюлозы получаемых промышленным способом, имеет широкое применение и до сих пор является объектом исследований, с целью улучшения или придания новых качественных показателей.

Целью представленной работы являлось изучение возможности использования системы ДМАА- LiCl в качестве реакционной среды для гомогенного карбоксиметилирования целлюлозы.

Кроме того, проведено сравнительное исследование образцов КМЦ полученных гомогенным способом (в изучаемой системе) и классическим гетерогенным, с целью изучения их физико-химических характеристик.

Полученные образцы КМЦ были идентифицированы с помощью метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры получены на ИК-Фурье спектрофотометре Prestig 21 в таблетках KBr , с разрешением 4 см^{-1} , в интервале $4000\text{—}400 \text{ см}^{-1}$, 20 ск, $\text{ДО}=\text{T}\%$.

Проведен рентгеноструктурный анализ для определения степени кристалличности. Дифрактограммы исходных целлюлоз и их порошковых форм снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, излучение $\text{CuK}\alpha$ $1,54 \text{ \AA}$, в диапазоне углов $2\theta=4\text{—}40^\circ$.

Степень замещения полученных эфиров целлюлозы определена химическим методом.

Выводы:

- Система ДМАА- LiCl является истинным растворителем по отношению к целлюлозе и может бы быть использована для создания условий гомогенного модифицирования целлюлозы;
- Реакция карбоксиметелирования целлюлозы в системе ДМАА- LiCl -целлюлоза протекает эффективно, в результате получены образцы КМЦ отличающиеся по своим физико-химическим свойствам от образцов КМЦ, полученных гетерогенным способом.

Выражается благодарность: к. х.н. Щербакова Т.П. ИХ КНЦ УрО РАН, д. х.н. Котельникова Н.Е. ИВС СПб, сотрудникам аналитического отдела ИХ КНЦ УрО РАН.

НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ИМИНО- И ГИДРОСИИМИНО-КОМПЛЕКСОВ Pt (II, IV) И КРАУН-ЭФИРА 18-КРАУН-6

Булатов Е. Ю.

студент, 3 курс

Кафедра физической органической химии, Химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

arhibul@mail.ru

к. х. н. Чулкова Т. Г.

Макроциклические соединения, такие как краун-эфиры, способны образовывать ассоциаты с комплексами металлов, тем самым изменяя физико-химические свойства координационных соединений (растворимость, способность к экстракции в органическую фазу и др.). Известно большое количество ассоциатов краун-эфиров с комплексами металлов [1, 2]. Взаимодействие между краун-эфиром и комплексом обусловлено образованием водородных связей между лигандом, имеющим кислый атом водорода, и кислородом краун-эфира.

Нами получены новые супрамолекулярные структуры на основе транс-[PtCl_nL₂] (n = 2, 4; L — C₂H₅C(=NH)OCH₃, CH₃C(H)=NOH, (CH₃)₂C=NOH и др.) и 18-краун-6. Было обнаружено, что в образующихся структурах транс-[PtCl_nL₂] и краун-эфир содержатся в мольном соотношении 1:1 и образуют одномерные цепочки.

Так, комплексы транс-[PtCl_n(C₂H₅C(=NH)OCH₃)₂], где n = 2, 4, сокристаллизуются с краун-эфиром, в результате чего образуются одномерные супрамолекулярные структуры [...транс-PtCl_n(C₂H₅C(=NH)OCH₃)₂...18-краун-6...]_n.

В супрамолекулярных ансамблях с координированными оксимами в качестве линкера между краун-эфиром и лигандом содержатся молекулы воды [...H₂O... транс-PtCl_n(CH₃C(H)=NOH)₂...H₂O...18-краун-6...]_n.

Литература:

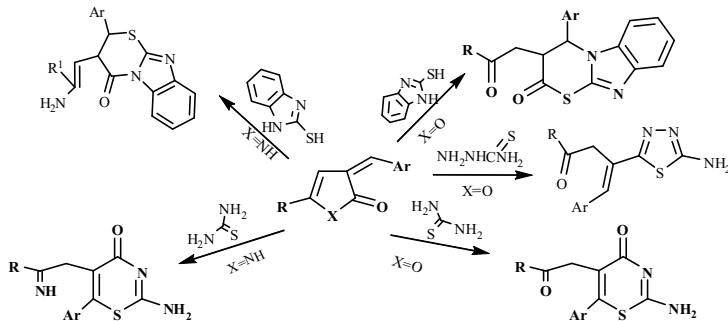
- [1] I. Batinic-Haberle, A. L. Crumbliss. Inorg. Chem., **34**, 928—932 (1995).
- [2] T. G. Chulkova, P. V. Gushchin, M. Haukka, V. Yu. Kukushkin. Inorg. Chem. Comm., **13**, 580—583 (2010).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРИЛМЕТИЛИДЕН-3 Н-ФУРАН (ПИРРОЛ)-2-ОНОВ С N, S-БИНУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Бурухина О. В., Аниськова Т. В.

аспирант, 2 год обучения
кафедра органической и биоорганической химии, Институт химии
СГУ, Саратов, Россия
dioksanochka@mail.ru
д. х. н., проф. Егорова А. Ю.

Арилметиленовые производные 3 Н-фуран (пиррол)-2-онов находят широкое применение в качестве синтонов тонкого органического синтеза, лекарственных препаратов. Многие из них являются биологически активными веществами, что определяет их изучение и синтез новых соединений указанного ряда.



Нами было изучено взаимодействие арилметилен-3 Н-фуран (пиррол)-2-онов с N, S-бинуклеофильными реагентами: 2-меркаптобензимидазолом, тиомочевинной, тиосемикарбазидом.

Показано, что под действием используемых бинуклеофильных реагентов происходит раскрытие гетерокольца по связи C₂-X, приводящее в зависимости от характера гетероатома к различным полигетероциклическим продуктам. Структура образующихся продуктов подтверждена с привлечением спектральных данных.

Авторы выражают благодарность за помощь в подготовке тезисов научному руководителю проф., д. х. н. Егоровой А. Ю.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых №МК-2054.2011.3. и гранта РФФИ 10-03-00640-а.

СИНТЕЗ ТРЕТ-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗИЛДИТИОБЕЗОАТА В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Васильева Е. В., Нагорнова Т. В.

аспирант первого года, студент, 5 курс
кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидной химии,
химический факультет

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

vasilyeva8ekaterina@yandex.ru

д. х. н., профессор Зайцев С. Д.

Контролируемый синтез (со)полимеров является актуальной задачей последних десятилетий. Одним из методов получения (со)полимеров с заданными свойствами: составом, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением является радикальная (со)полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) в присутствии агентов обратимой передачи цепи.

В данной работе изучен синтез трет-бутилметакрилата (т-БМА) с N-винилпирролидоном (ВПД) в присутствии ОПЦ-агента бензилдитиобензоата (БТБ) в массе и в среде уксусной кислоты. Синтез проводили при 50°C, концентрации инициатора (ДЦК) 5×10^{-3} моль/л, [БТБ]= 10^{-2} моль/л, $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{ВПД}]=1,4$ и конверсии 7%, а так же до глубоких конверсий.

Было установлено, что в данных условиях осуществляется контролируемый синтез т-БМА с ВПД в присутствии БТБ, подтверждением этому является линейный рост среднечисловой молекулярной массы (M_n) сополимеров от конверсии, при этом происходит уменьшение коэффициента полидисперсности (M_w/M_n) в 1,3 раза (от 1,76 до 1,28).

В среде уксусной кислоты обнаружено протекание побочной реакции между кислотой и ВПД, вследствие которой происходит выведение ВПД из реакционной смеси и уменьшение содержания его в сополимере. Однако в присутствии уксусной кислоты скорость процесса в 2,5 раза выше.

РЕПЕЛЛЕНТЫ И ИХ СОВМЕСТИМОСТЬ С СОВРЕМЕННЫМИ КОСМЕТИЧЕСКИМИ СРЕДСТВАМИ

Васютинская А. В.

Студент 4-го курса, кафедра химии, факультет химии и экологии, Владимирский государственный университет, Владимир, Россия

Орлин Н. А. к. х. н., профессор

Репелленты — вещества, используемые для отпугивания членистоногих насекомых. Они применяются для защиты людей и животных от нападения кровососущих насекомых (комаров, слепней, гнуса и др.). Современные репелленты, как правило, синтетические вещества. По механизму действия различаются на ольфакторные (действующие на расстоянии), контактные (действующие при соприкосновении) и дезодорирующие (нейтрализующие запахи, привлекающие насекомых). Чтобы выполнять свои функции молекулы репеллентного вещества должны иметь не только заданный количественный и качественный состав, но и строгую геометрическую конфигурацию. Нарушение пространственного расположения отдельных частей молекулы приводит к потере его репеллентной активности. Сейчас среди различных репеллентных препаратов чаще всего используют репеллент под общим названием ДЭТА (N, N-диэтил-м-толуамид): $C_{12}H_{15}NO$. Он выпускается в виде мазей, маслянистой жидкости или аэрозоля. Данный препарат рекомендуется наносить на защищаемые участки тела, соблюдая рекомендательные меры предосторожности. В повседневной жизни большинство людей ежедневно применяют различные косметические средства: кремы, мази, лосьоны, пудры и др. В этой ситуации репеллент наносится не на абсолютно чистую кожу, а на поверхность тела уже обработанную косметическим средством. В этой ситуации репеллент ведет себя не ожидаемым от него образом.

В данной работе проведено исследование влияния косметического средства на эффективность репеллента. В качестве объектов исследования выбраны крем-гель от комаров «Gardex» и защитный крем для рук «Бархатные ручки». В составе этого крема содержится 26 ингредиентов, многие из которых с химической точки зрения сами по себе могут отрицательно влиять на состояние кожи. Однако в данной работе исследовалась совместимость крема-геля для рук с репеллентом «Gardex». В составе крема для рук наряду с силиконом содержатся соединения, имеющие атомы со свободными молекулярными орбиталями, которые могут выступать акцепторами и принимать на эти орбитали электронные пары донора. В случае нашего эксперимента молекулы ДЭТА выступают донорами за счет электронной пары азота и образуют с ингредиентами крема комплексное соединение. Образование

таких комплексов подтверждено ИК-спектрами. Это приводит к изменению свойств репеллента. Обработка рук репеллентом «Gardex» после нанесения на них крема «Бархатные ручки» и репеллент и крем теряют свои свойства. Происходит образование сначала пленки, которая затем легко превращается в катышки. Вывод: репеллент не совместим с косметическим средством.

НОВЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛИПОСОМАЛЬНЫХ КОНТЕЙНЕРОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Веремеева П. Н.

Аспирантка 1 года обучения

Кафедра органической химии, химический факультет

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

polyver87@gmail.com

к. х. н., в. н. с. Палюлин В. А.

В настоящее время липосомы активно используются как контейнеры для инкапсулирования и контролируемого высвобождения лекарственных веществ. В связи с этим, с одной стороны, важной задачей является стабилизация липосом, с другой — их регулируемое разрушение после доставки к заданному объекту под действием внешних факторов (изменение температуры, pH, облучение, комплексообразование и т. д.). Для этих целей в данной работе был осуществлен синтез серии диацил- и диалкилпроизводных диазабицикло [3.3.1]нонанов, имеющих длинные липофильные заместители. Были разработаны методы выделения и очистки целевых соединений с помощью колоночной хроматографии, что позволило выделить образцы веществ высокой чистоты.

Установлено, что соединения с такими заместителями встраиваются в липидный бислой без его разрушения и увеличивают продолжительность жизни липосом. Показано, что исследованные соединения, с одной стороны стабилизируют везикулы, с другой стороны, под действием внешних факторов, например комплексообразования с катионами металлов могут разрушать их, высвобождая инкапсулированные вещества. Для определения структуры комплексов липосом с производными 3,7-диацил- и 3,7-диалкил-диазабицикло [3.3.1]-нонанов использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИ- И ТРИЗАМЕЩЕННЫХ 2-АЦИЛ- И 2-АЛКОКСИКАРБОНИЛ- N-ФТАЛИМИДОАЗИРИДИНОВ

Воронин В. В.

аспирант, 3 курс

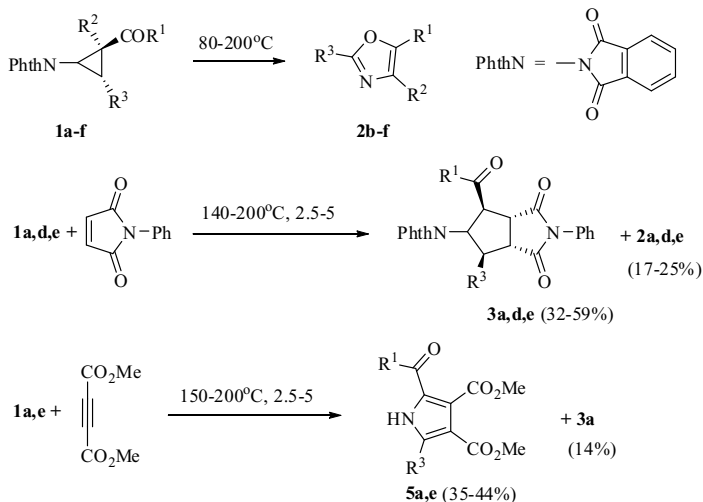
Кафедра органической химии, химический факультет, СПбГУ,

Санкт-Петербург, Россия

volgo-vv@mail.ru

д. х.н., проф. Кузнецов М. А.

Нагревание 2-ацил- и 2-алкоксикарбонил-N-фталимидоазиридинов приводит к замещенным оксазолам с выходом 45—65%, причем при наличии в азиридине и ацильной, и алкоксикарбонильной групп образуются только эфиры оксазолкарбоновых кислот. Термолиз тех же азиридинов в присутствии N-фенилмалеимида и ДМАД показывает, что азиридины с двумя заместителями при атомах углерода дают как оксазолы, так и продукты 1,3-диполярного циклоприсоединения, но из тризамещенных азиридинов получаются только оксазолы.



1-5 a $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Ph}$; **b** $R^1+R^2 = (\text{CH}_2)_4$, $R^3 = \text{Ph}$; **c** $R^1+R^2 = (\text{CH}_2)_3$, $R^3 = \text{Ph}$;
d $R^1 = -\text{CH}=\text{CHPh}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Ph}$; **e** $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CO}_2\text{Me}$; **f** $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{CO}_2\text{Et}$, $R^3 = \text{Ph}$

МОДИФИКАЦИЯ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Галочкин Д. В.

аспирант, курс 2, кафедра Полимерные материалы,
факультет Химии и Экологии

ВлГУ, Владимир, Российская Федерация

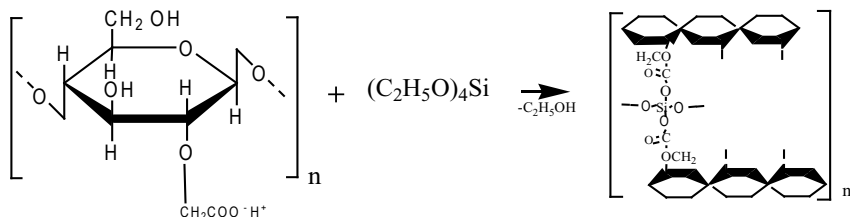
e-mail: woofe@mail.ru

научный руководитель: д. т.н. профессор Чухланов В. Ю.

Улучшение качества традиционных полимерных материалов является объективной необходимостью, связанной с повышением эксплуатационных свойств, расширением рынка, получением дополнительной прибыли.

Целью проводимых исследований является разработка карбоксиметилцеллюлозы модифицированной алкоксисиланом. Предполагается улучшение эксплуатационных характеристик: атмосфероустойчивость, устойчивость к действию химических реагентов, снижение водопоглощения и появление шитых структур.

В качестве объекта испытаний выбрана карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) один из наиболее массово выпускаемых крупнотоннажных эфиров целлюлозы. В качестве алкоксисилана был использован тетраэтоксисилан (ТЭОС) в связи с его доступностью и низкой стоимостью, а также малой токсичностью. Было сделано предложение о возможности образования химических связей между реакционноспособными этокси — группами в молекуле ТЭОС и альфа — водородом в макромолекуле КМЦ. Рассматривается КМЦ с первой степенью карбоксилирования, предполагается, что реакция взаимодействия будет протекать по следующей схеме:



Проведенные экспериментальные исследования подтверждают выше приведенное предположение, так например влагопоглощение снизилось на 7%, появилась нерастворимая гель-фракция, что свидетельствует об образовании шитой структуры.

Таким образом, исследуемые модифицированные простые эфиры целлюлозы могут найти применение в строительстве, нефте- и газодобывающей промышленности, в медицине и в других областях науки и техники.

АЦИЛИРОВАНИЕ 5-ЭТИЛ-5-ГИДРОКСИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА ХЛОРАНГИДРИДАМИ КИСЛОТ

Гиниятуллина Э. Х.

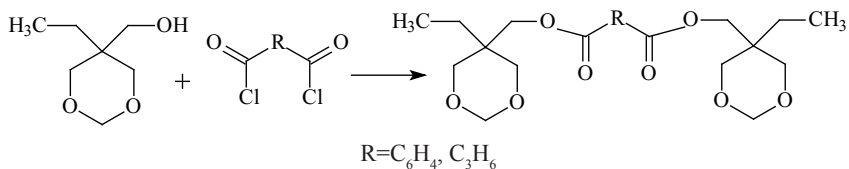
аспирант, 3 курс, Кафедра специальная химическая технология
УГАЭС, г. Уфа, Россия
reaktiv_ufa@rambler.ru

Вильданова З. Р.

студент, 5 курс, Технологический факультет,
гр. ОС-06-02 УГНТУ, г. Уфа, Россия

Продолжая исследования в области синтеза производных гетероциклических структур, в настоящей работе рассмотрена возможность ацилирования циклического формала глицерина.

Для оценки реакционной способности ОН-группы 5-этил-5-гидрооксиметил-1,3-диоксана провели его взаимодействие с хлорангидридами дикарбоновых кислот.



Продуктами реакции являются соответствующие бисдиоксановые эфиры двухосновных карбоновых кислот. При полной конверсии спиртов выход превысил 70%.

Синтезированные соединения идентифицированы по ЯМР¹Н и масс-спектрам.

Литература:

[1] Титце Л., Айхер Т., Препаративная органическая химия, 155—156, (1999)

Автор выражает глубокую благодарность за неоценимую помощь при выполнении работы чл.-корр. АН РБ, д. х. н., проф. УГНТУ Злотскому С. С.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЕРНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ РАЗНОГО ИСХОДНОГО СОСТАВА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОКСИДА ЦИНКА И ШУНГИТА В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Глебова Ю. А., Силантьева Е. А.

Студент, 6 курс

Кафедра физики и химии полимерных материалов, факультет химии,
Факультет физики, химии и технологии переработки полимеров (П),
МИТХТ, Москва, Россия
Fluffyju@mail.ru

Доктор химических наук, профессор, Шершнев В. А.

Проведение исследований свойств вулканизатов на основе этилен-пропилен-диеновых (ЭПДК) эластомеров является актуальной задачей на сегодняшний день. На основе полученных данных возможно создание новых полимерных материалов с исходно заданными параметрами и их использование в резинотехнической промышленности России и мира.

Существование большого количества рецептур для серной вулканизации, основная часть которых содержит активные ускорители или их комбинации, затрудняет сравнительные оценки структуры и свойств вулканизатов, особенно, в присутствии технического углерода как наполнителя [1]. Для реализации поставленных задач была выбрана упрощенная базовая рецептура, позволившая сопоставить влияния ЭПДК, с различными исходными характеристиками, и оценить свойства шунгита в качестве нового минерального активатора на свойства вулканизатов. Ранее было отмечено, что шунгит обладает активирующим действием при серной вулканизации вследствие адсорбции и хемосорбции вулканизирующих агентов и ускорителей на его поверхности аналогично оксиду цинка [2,3].

В настоящей работе исследованы ЭПДК с различным содержанием этиленовых звеньев и ЭНБ: Royalene 563, Royalene 580НТ, СКЭПТ 7505, СКЭПТ 6402, СКЭПТ-60, СКЭПТ-70, Келтан 378z, Нордель4708 (30% тех. уг.). Вулканизирующая группа включала серу и СА-Т в соотношении 2/1,5, в качестве активаторов использовали оксид цинка (5 м. ч.) или шунгит (10 м. ч.).

Для всех объектов исследования были проведены физико-механические испытания вулканизатов, произведены оценки свойств вулканизатов с различным содержанием шунгита (от 10 до 40 мас. ч.) в качестве активатора вулканизации с эталонным составом с оксидом цинка. Было также выявлено влияние содержания этилена (от 50 до 72%) на конечные свойства образ-

цов, так как, по литературным данным рентгенографии известно, что статистические сополимеры с содержанием этилена от 60 до 80 % практически аморфны, но в растянутом, же состоянии по данным рентгенографии имеет место частичная кристаллизация [4].

Вне зависимости от вида ЭПДК вулканизаты с шунгитом имеют большие значения разрывной прочности и относительного удлинения по сравнению с вулканизатами с оксидом цинка. Так как в вулканизатах с шунгитом наряду с химическими связями присутствует сетка физических связей, которая способствует проявлению эффектов упрочнения для ЭПДК с большим содержанием этилена. Также на конечные свойства оказывают влияния вязкость и содержание третьего непередельного компонента.

Литература:

- [1] Технология резины: рецептуростроение и испытания. Ред. Дж. С. Дик: Пер. с англ. С.-Пб.: НОТ. С. 473, (2010)
- [2] Манько Е. Н., Шершнева В. А., Догадкин Б. А.. Коллоидный журнал, т. 33, с. 562, (1971); Shershnev V.A. Rubber Chemical Technology, v. 55, № 3, P.537, (1982)
- [3] Шершнева В. А., Селезнева М. А., Пыжонкова В. В. Каучук и резина, № 1, с. 2, (2007); Шершнева В. А., Живина Е. А., Морозов Ю. Л., Резниченко С. В. Каучук и резина, № 2, с. 12, (2008); Шершнева В. А., Пыжонкова В. В., А. Валия Сингх. XV Международная научно-практическая конференция., НТЦ НИИШП, Тезисы, М., с. 94, (2009)
- [4] Стереорегулярные каучуки: в 2 т./Под ред. У. Солтмена. — М.: Мир.— Т. 2. — 512 с., (1981)

РЕАКЦИЯ КУРЦИУСА В СИНТЕЗЕ НЕКОНДЕНСИРОВАННЫХ ПОЛИАДЕРНЫХ АЗОЛОВ

Голобокова Т. В.

Магистрант, 2 курс

Кафедра органической химии, химический факультет

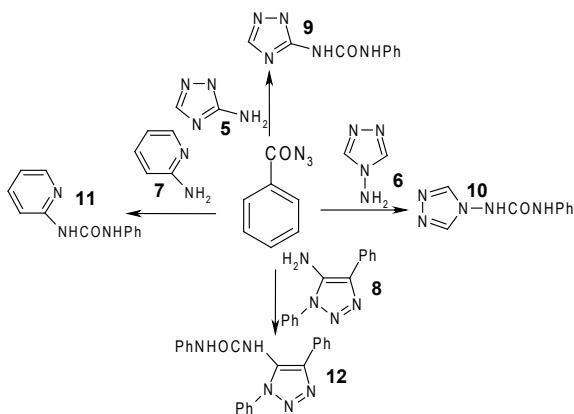
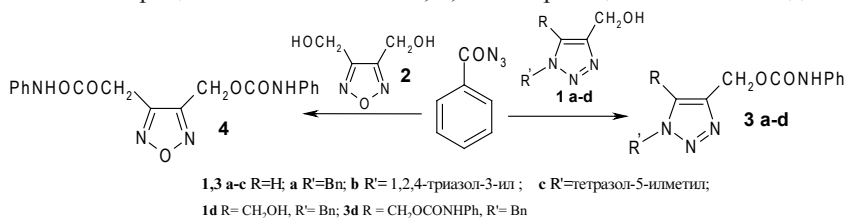
ИГУ, Иркутск, Россия

Donya_tanik@rambler.ru

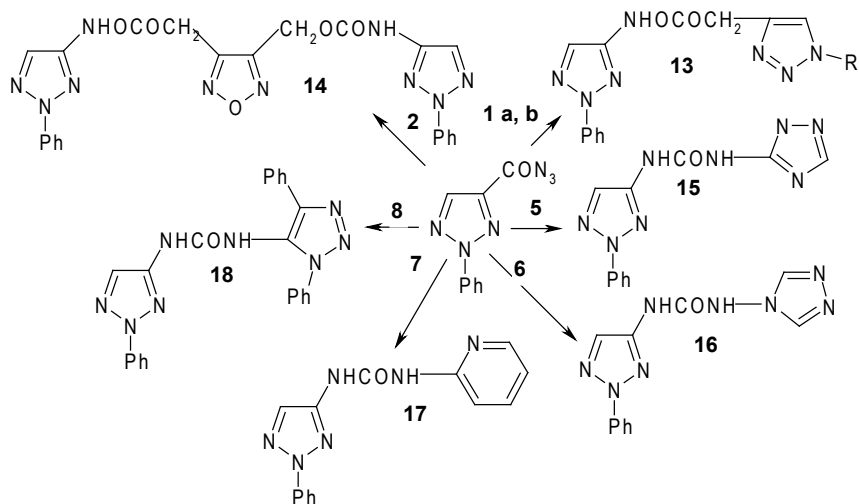
д. х. н., проф. Верещагин Л. И.

Продолжая исследования в области синтеза неконденсированных полиадерных гетероциклических структур, в настоящей работе рассмотрена возможность использования перегруппировки Курциуса азидов гетероциклических кислот в изоцианаты, с последующим их взаимодействием с азолсодержащими спиртами и аминами с целью выхода на полиадерные структуры, в которых азольные циклы разобщены карбамидными и уретановыми

фрагментами. Для достижения данной цели в первую очередь была проведена оценка реакционной способности азолсодержащих спиртов **1 a-d**, гликоля **2** и гетероциклических аминов **5, 6, 7 и 8** в реакции с бензоилазидом.



Как оказалось данные спирты и амины без особых осложнений вступают во взаимодействие с образующимися в процессе перегруппировки фенилизотиоанатом с выходом на N-фенилкарбамаилы **3 a-d, 4** и несимметричные мочевины **9, 10, 11** и **12**. Для рассмотрения реакционной способности азидов гетероциклических кислот были проведены реакции азида 2-фенил-1,2,3-триазолил-4-карбоновой кислоты со спиртами **1 a, b, 2** и аминами **5, 6, 7, 8**, азидов 1-фенил-5-метил-1,2,3-триазолил-4-карбоновой кислоты, а также азида 5-фенил-тетразолилуксусной кислоты с аминами **5, 6, 7 и 8**. В первом случае, азид 2-фенил-1,2,3-триазолил карбоновой кислоты при 70—95°C в растворе диоксана подвергается перегруппировке в соответствующий изоцианат, который с указанными выше реагентами образует блоки неконденсированных циклов связанные уретановой **14, 15** и карбамидной **15, 16, 17, 18** группировками.



Кроме того, для расширения синтетических возможностей, осуществлены превращения данного азида триазолилкарбоновой кислоты с аминами, не несущими гетероциклический фрагмент, такими как анилин и *o*-фенилендиамин. По результатам обеих реакций были получены несимметричные мочевины, однако, в случае с *o*-фенилендиамином вместо ожидаемого продукта дизамещения, был выделен продукт монозамещения. Во втором и третьем случаях были синтезированы соответствующие полиядерные системы, в которых циклы различной природы разобщены карбамидным фрагментом.

Заключение по результатам работы:

- Рассмотрена возможность применения реакции Курциуса в синтезе неконденсированных полиядерных систем;
- Показана реакционная способность азидов гетероциклических кислот, а также азолзамещенных спиртов и аминов в реакции Курциуса.

ПОЛИЭФИРНЫЕ ВОЛОКНА С УЛУЧШЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ

Головешкина О. В.

аспирант, 2 курс

Кафедра химической технологии полимеров и промышленной экологии,

ВПИ (филиал) ВолгГТУ, Волжский, Россия

e-mail: golovesizkina_oa@mail.ru

д. т. н., проф. Шиповский И. В.

В настоящее время выпуск полиэфирных волокон является одним из крупнотоннажных производств по сравнению с другими химическими волокнами. Это связано с тем, что полиэфирные волокна обладают комплексом свойств, благодаря которому они являются альтернативными во многих сферах потребления и постепенно замещают другие виды волокон, как в текстильной, так и в прочих областях промышленности. Однако наряду с ценным комплексом свойств, которыми они обладают, к их существенным недостаткам следует отнести повышенную горючесть и пожароопасность, низкую адгезию к резине и гигроскопичность. Поэтому чрезвычайно актуальным является улучшение качества полиэфирных волокон.

Для устранения данных недостатков были разработаны новые пропиточные составы на основе фосфорборсодержащих соединений для поверхностной обработки полиэфирных волокон.

С целью определения эффективности разработанных пропиточных составов и определения оптимальных условий обработки проведены исследования по изменению основных физико-механических показателей указанных волокон.

На основании полученных данных было выявлено, что у модифицированных волокон происходит рост прочности до 28%, который обусловлен, по видимому, локализацией микродефектов на их поверхности за счет обработки пропиточным составом, так как микродефекты являются первопричиной разрушения волокна при воздействии на него внешних напряжений.

Исследование горения пропитанных волокон (ОСТ 190094—7979) показало, что при воздействии на них источников открытого пламени и последующего его удаления происходит их самозатухание в течение 3—5 минут. Кроме того было выявлено, что обработка полиэфирных волокон разработанными пропиточными составами, повышает их термостойкость.

Так как полиэфирные волокна широко используются в производстве резинокордных изделий, представляло особый интерес исследование изменения прочности связи волокон с резиной на основе изопренового и хло-

ропренового каучуков после обработки разработанными пропиточными составами. Адгезия пропитанного полиэфирного волокна к резине возрастает в 1,5—2 раза за счет появления новых полярных функциональных групп на поверхности волокна, которые вступают в физическое и химическое взаимодействие с хлоропреновым и изопреновым каучуками.

Таким образом, нами установлено, что предлагаемые пропиточные составы могут широко применяться для получения полиэфирных волокон с улучшенным комплексом свойств.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ МЕТИЛ *o*- (БУТА-1,3-ДИИНИЛ) БЕНЗОАТОВ

Горбунова Е. Г.

студент, 4 курс, кафедра органической химии,
химический факультет, СПбГУ,

Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, Россия 198504.
к. х. н., Данилкина Н. А. E-mail: danilkina.natalia@gmail.com

Электрофильная циклизация функциональных производных ацетиленов является эффективным методом синтеза галогенсодержащих гетероциклических соединений [1].

Несмотря на то, что для производных моноацетилена эта реакция изучена широко, на сегодняшний день существуют лишь единичные примеры электрофильной циклизации производных диацетилена. Так, было показано, что электрофильная циклизация 1,4-диарилбута-1,4-диенов приводит к продуктам двойной циклизации [2]. В тоже время, электрофильная циклизация *o*-замещенных бута-1,3-дииниларенов может оказаться эффективным методом синтеза гетероциклических систем, содержащих при соседних атомах углерода этинильный фрагмент и атом галогена. Такие соединения представляют интерес как субстраты для синтеза эндиеновых систем конденсированных с гетероциклическим кольцом, которые являются синтетическими аналогами природных эндиеновых антибиотиков.

Следует отметить, что на сегодняшний день нет общих методов получения эндиеновых систем конденсированных с гетероциклическим кольцом. Описанные методы синтеза не позволяют получать несимметрично замещенные эндиеновые системы [3], кроме этого синтез исходных соединений для этих реакций не является тривиальным [4].

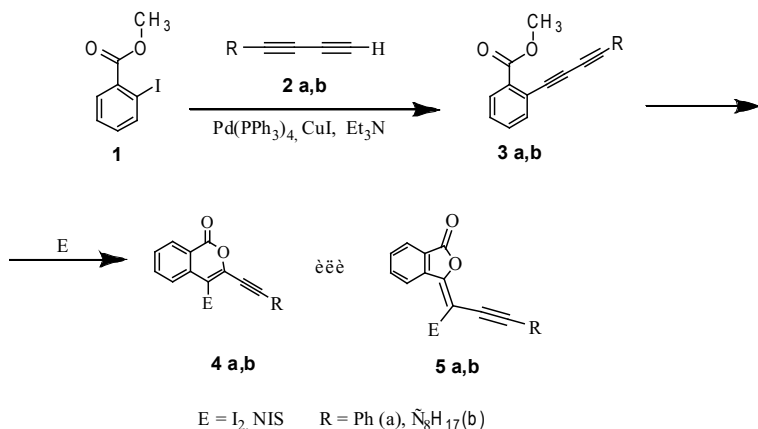
Ранее нами было показано [5], что идея использования электрофильной циклизации как ключевой стадии в синтезе эндиеновых систем может быть

использована при получении эндинов, конденсированных с бензофураном, индолом и бензотиофеном.

В настоящей работе было проведено изучение электрофильной циклизации метил *o*-(бута-1,3-диинил)бензоатов с целью разработки эффективного метода синтеза 4-йод-3-этинилизокумаринов.

Метил *o*-(бута-1,3-диинил)бензоаты **3 a, б** были получены при помощи реакции Соногаширы из метил *o*-йодбензоата **1** и терминальных диацетиленов **2 a, б**.

Было проведено изучение его электрофильной циклизации соединения **3a** при помощи ЯМР¹ H мониторинга и определено влияние природы растворителя, электрофильного агента, мольного соотношения реагентов на направление протекания этой реакции. Это позволило подобрать оптимальные условия для протекания электрофильной циклизации с образованием иодэтинилгетероциклов и свести к минимуму протекание побочных процессов йодирования тройных связей.



Следует отметить, что данная циклизация может протекать как по 6-эндо-диг, так и по 5-экзо-диг типу. Нами было установлено, что эта реакция протекает региоспецифично с образованием лишь одного из возможных изомеров **4** или **5**. К сожалению, данные спектроскопии ЯМР¹ H,¹³ C и ESI масс-спектрометрии не позволяют сделать однозначный выбор между двумя возможными продуктами этой реакции. Для этого планируется использовать спектроскопию 2D ЯМР и ИК спектроскопию.

Подробно результаты исследования будут обсуждаться в докладе

Работа выполняется при финансовой поддержке СПбГУ (НИР 12.38.14.2011)

Литература:

- [1] Larock, R.C., Diederich, F.; Stang, P.J., Tykwinski, R.R., Eds. *In Acetylene Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 51—99, (2005)
- [2] Mehta, S., Larock R. C. *J. Org. Chem.*, **75**, 1652—1658 (2010)
- [3] B. Sahu, I. N. N. Namboothiri, R. Persky, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 2593 (2005)
- [4] Ch.-S. Kim, K. C. Russell, *J. Org. Chem.*, **63**, 8229 (1998)
- [5] Danilkina N.A., Bräse S., Balova I.A., *Synlett*, **4**, 517 (2011)

РЕАКЦИИ ГИДРОСИГИДРОНАФТАЛИНОВ С (ТИО) СЕМИКАРБАЗИДОМ

Гулай Т. В.

Аспирантка 2 года обучения

Кафедра органической и биоорганической химии, Институт Химии,

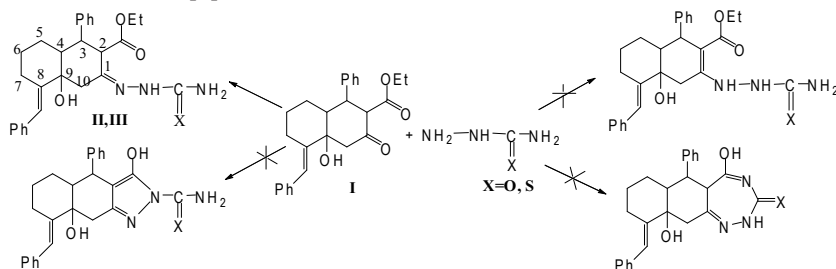
СГУ им. Н. Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия

E-mail: tania912@mail.ru

д. х. н. Голиков А. Г.

Гидроксигидронафталины представляют большой интерес для органической химии, поскольку содержат в своей структуре несколько реакционных центров: 1,3-дикарбонильный фрагмент, гидроксильную группу и могут быть использованы в качестве полупродуктов для построения карбо- и гетероциклических соединений.

Входящий в их состав 1,3-дикарбонильный фрагмент потенциально способен к гетероциклизации под действием бинуклеофильных реагентов. Ранее установлено, что реакция с гидразином протекает с участием 1,3-дикарбонильного фрагмента с образованием индазолов, а в случае гидроксиламина на направление реакции оказывает влияние характер карбонилсодержащего заместителя и продукты взаимодействия — оксими или трициклические системы. [1]



Нами были изучены реакции гидроксигидронафталинона I с (тио)семикарбазидом. Можно было ожидать несколько направлений реакции: с участием активной карбонильной группы алицикла или 1,3-дикарбонильного фрагмента и образованием семикарбозонов, енсемикарбозонов или гетероциклических соединений.

Реакция проводилась при кипячении субстрата с эквимольным количеством реагентов в этиловом спирте. В случае семикарбазидов реакция протекает в течение нескольких минут, при переходе к более слабому бинуклеофильному реагенту — тиосемикарбазиду время реакции увеличивается до 3х часов.

Продукты реакции были выделены с высокими препаративными выходами — 85—93% и охарактеризованы данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В ЯМР¹H спектрах продуктов сохраняются сигналы протонов сложноэфирной группы, гидроксильной группы и появляются синглетный сигнал NH-группы, уширенный дублет протонов NH₂-группы.

В спектрах ЯМР¹³C полученных соединений насчитывается 10 сигналов sp³ гибридных атомов углерода, что соответствует углеродному скелету соединений II, III. **Наиболее характеристичными являются сигналы атомов углерода C^{2a} (170.8—171.2 м. д.), C⁴ (50.2—50.4 м. д.), C^{8a} (121.4—121.5 м. д.), C⁹ (76.5—76.8 м. д.), и сигнал атома углерода фрагмента — H₂C—O— (59.9—60.1 м. д.).**

Таким образом реакции этил-5-бензилиден-4-а-гидрокси-3-оксо-1-фенилдекагидронафталин-2-карбоксилата (I) с семикарбазидом и тиосемикарбазидом протекают по наиболее активной карбонильной группе алицикла с образованием (тио)семикарбозонов II, III.

Литература:

- [1] Морозова А. А., Голиков А. Г., Кривенько А. П. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, **49**, 123—124 (2006).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФТОРАЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА С ГИДРАЗИДАМИ, ИМЕЮЩИМИ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ

Гулий Н. С., Зеров А. В.

Студент, 4 курс

Кафедра органической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

natalis201089@yandex.ru

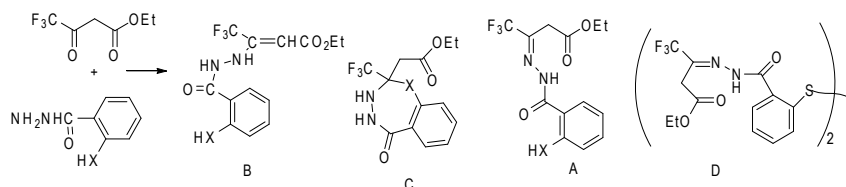
д. х.н., в. н.с. Якимович С. И.

Взаимодействие 1,3-дикарбонильных соединений (1,3-ДКС) с гидразидами останавливается на стадии образования N-ацилпиразолов [1,2]. Продукты конденсации могут иметь гидразонное, энгидразинное или 5-гидрокси-2-пиразолиновое строение [1,2].

В растворах они способны показывать прототропное равновесие между линейными формами, а также кольчато-цепные равновесия, где циклической форме противостоит одна из линейных форм или их совокупность. При использовании в реакциях с 1,3-ДКС гидразидов, имеющих дополнительную нуклеофильную группу, возможно появление новых кольчатых таутомеров благодаря обратимой циклизации указанной нуклеофильной группы по связи C=N гидразонной формы [1,2]. Вероятность такой циклизации повышается, если заместитель при связи C=N обладает выраженными электроноакцепторными свойствами.

Нами было осуществлено взаимодействие трифторацетоуксусного эфира с гидразидами ароматических кислот, несущих в орто-положении гидроксиг-, амино- и меркаптогруппу. Для продуктов конденсации наряду с указанными выше формами, возможно образование семичленных гетероциклического таутомера С (схема 1)

Схема 1



Согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C продукт конденсации с гидразидом салициловой кислоты ($\text{X}=\text{O}$) в растворе ДМСО- d_6 суще-

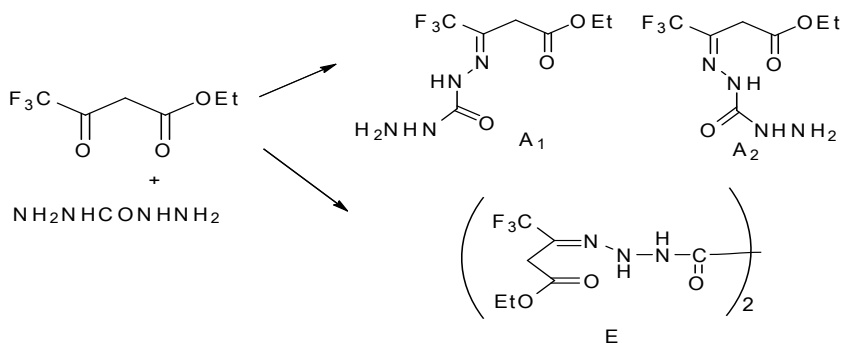
ствует в гидразонной форме, представленной одним диастереомером, не наблюдается переходов в энгидразинную форму В или циклическую форму С.

Замена гидроксильной группы в структуре гидразидной составляющей на более нуклеофильную NH_2 -группу оказывается уже достаточной для появления циклической формы С. По данным ЯМР спектроскопии в продукт конденсации с гидразидом антралиловой кислоты ($\text{X}=\text{NH}_2$) DMCO-d_6 представляет собой смесь сопоставимых количеств форм А и С.

При переходе к гидразиду меркаптобензойной кислоты ($\text{X}=\text{SH}$) можно было ожидать уже преобладание циклической формы С в таутомерном равновесии. Однако в качестве продукта реакции был получен димер D, возникающий вследствие окислительной димеризации формы А.

Реакция трифторацетоуксусного эфира с карбогидразидом, $\text{NH}_2\text{NHCONHNH}_2$, имеющим две гидразидные функции, при эквивалентном соотношении реагентов приводит к продукту конденсации гидразонной структуры А, представленной в растворе двумя диастереомерами, A_1 и A_2 (схема 2)

Схема 2



При выдерживании этого производного в растворе не наблюдается появления энгидразинной формы или потенциально возможных гетероциклических систем.

При двукратном избытке 1,3-кетозфира был получен продукт конденсации E с двумя молекулами 1,3-ДКС. Он имеет дигидразонное строение (схема 4). Из трех возможных конфигурационных построений реализуется только одно, наиболее вероятно это E, E- диастереоизомер.

Для сопоставления были изучены продукты конденсации указанных выше полинуклеофилов с диэтиловым эфиром 2-оксибутан-1,4-диовой кислоты, $\text{EtOOCCH}_2\text{COOEt}$, где в качестве заместителя при кетонной связи $\text{C}=\text{O}$ 1,3-дикарбонильного фрагмента выступает сложноэфирная группировка, также обладающая достаточно сильными электронноакцепторными свойствами. Замена трифторметильной группы (производные трифторуксусной кислоты) на сложноэфирную (производные указанного выше диэфира) прежде всего сказывается на конфигурационном составе внутри гидразонной формы.

Литература:

- [1] С. И. Якимович, И. В. Зерова, В. В. Пакальнис, «Современные проблемы органической химии». **15**, с. 217—250. (2010)
- [2] В. В. Пакальнис, И. В. Зерова, С. И. Якимович, Д. Ю. Ершов, И. В. Лагода. ЖОРХ. **45**. вып. 2. с. 295—300. (2009)

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАДЕКАЛАКТОНА С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА

Гусевская К. В.

студент, 6 курс

Кафедра медицинской биотехнологии,
факультет медицинской физики и биоинженерии,

СПбГПУ, Санкт-Петербург, Россия

gusevskayakseniya@mail.ru

к. х. н. Коржиков В. А.

В последнее время биodeградируемые полимеры приобретают все большее значение в различных научных и практических областях, таких как химия и физика полимеров, биотехнология и медицина. Это обусловлено способностью данных полимеров к естественному разложению, что определяет не только экологический аспект их использования, но и возможность их утилизации в организме путем естественных метаболических путей [1]. В современных биомедицинских исследованиях биodeградируемые полимеры применяются как носители для адресной доставки лекарств [2], а также в качестве материалов скаффолдов для тканевой инженерии [3]. Одним из основных требований для использования в данных областях является возможность варьирования химической и физической структуры полимера. В связи с этим, несомненно важной задачей является разработка новых методов синтеза биodeградируемых полимеров с зада-

ваемой в процессе синтеза структурной (химической) и пространственной (физической) организацией. До недавнего времени основным методом синтеза биodeградируемых полимеров являлась полимеризация лактонов и лактидов алифатических гидроксикислот с раскрытием цикла, проводимая в присутствии в металлорганических соединений, выступающих в роли инициаторов. Основные недостатки данного метода — это жесткие условия проведения реакции и трудность очистки конечного продукта от инициатора [4]. В последние годы появился ряд работ, посвященных ферментативной полимеризации лактонов алифатических гидроксикислот [5]. Несомненными преимуществами данного метода являются мягкие условия проведения реакции, возможность регенерации катализатора (фермента) после проведения синтеза и его использования для утилизации полимера.

Данная работа посвящена изучению ферментативной полимеризации пентадекалактона (ПДЛ).

В задачи работы входило проведение ферментативной полимеризации в различных условиях с различными (со)инициаторами/катализаторами, определение структуры и молекулярной массы образующихся полимеров.

Ферментативная полимеризация ПДЛ проводилась в присутствии двух различных катализаторов — липаз из *Candida rugosa* и *Candida Antarctica* (CALB). Было показано, что вторая проявляет большую способность к катализу данной реакции. Определены зависимости выхода и вязкости полученных продуктов от температуры реакции, а также от соотношения мономер/фермент и мономер/растворитель.

Так как получаемые в данной работе биodeградируемые полимеры в дальнейшем будут использоваться в качестве для формирования макропористых носителей клеток (скаффолдов) для тканевой инженерии, были проведены эксперименты по введению в структуру макромолекул концевых реакционно-способных двойных связей. Для подтверждения наличия ненасыщенных группировок в составе полученных образцов использовали метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Предполагается, что введение подобных химических группировок позволит, во-первых, проводить сшивку получаемых материалов методами фото- и термopolимеризации с целью улучшения их механических свойств, а, во-вторых, биофункционализировать поверхность полученных скаффолдов биологически активными веществами, оказывающими необходимое влияние на поведение клеток. Концевые метакрилатные группы были успешно введены в структуру полиПДЛ методом ферментативной полимеризации, путем использования в качестве соинициатора 2-гидроксиэтилметакрилата.

Полученные нами данные показывают, что ферментативная полимеризация может использоваться не только для получения биodeградируемых полимеров, но также и для создания полимерных структур сложной архитектуры.

Литература:

- [1] Kobayashi S., Makino A. *Chem. Rev.*, **Vol. 109**, P.5288—5353 (2009).
- [2] Sosnowski S., Gadzinowski M., Slomkowski S. *Poly (L, L-lactide) Macromolecules.*, **Vol. 29**, P.4556—4564 (1996).
- [3] Holland T. A., Mikos A. G. *Adv. Biochem. Engin/Biotechnol.*, **Vol. 102**, P.161—185 (2006).
- [4] Stridsberg K. M., Ryner M., Albertsson A-C. *Adv. Polym. Sci.*, **Vol. 157**, P.41—65 (2002).
- [5] Albertsson A-C., Srivastava R. K. *Adv. Drug Delivery Reviews.*, **Vol. 60**, P.1077—1093 (2008).

СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ ЦИС—МИРТАНИЛСУЛЬФАНИМИДАЗОЛОВ

Демакова М. Я.

аспирант

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

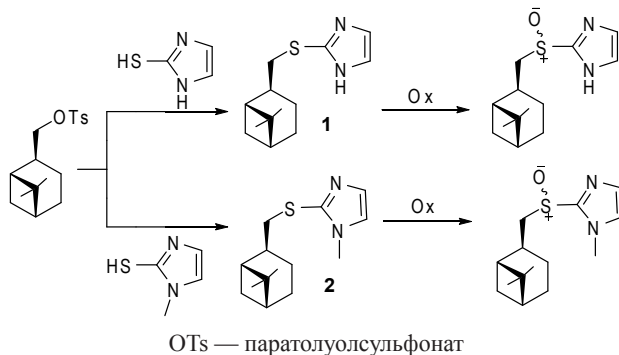
Сыктывкар, Россия

my-demakova@rambler.ru

к. х. н. Рубцова С. А.

Интерес к оптически чистым и диастеремерно обогащенным сульфоксидам обусловлен их широким применением в асимметрическом синтезе [1] и высокой физиологической активностью [2]. Гетероциклические сульфиды и сульфоксиды, в том числе соединения, включающие имидазольную группу, имеют противовирусную, противобактериальную, противоязвенную, противовоспалительную, а также противораковую активность [3]. Монотерпены также обладают широким спектром биологической активности и являются носителями хиральности, что позволяет получать сульфинильные производные с большими диастереомерными избытками.

В данной работе синтезированы 2'- [(1*S*,2*R*,5*S*)-6,6-диметилбицикло [3,1,1]гептил-2] метилсульфанил)-1*H*-имидазол (**1**) и 2'- [(1*S*,2*R*,5*S*)-6,6-диметилбицикло [3,1,1]гептил-2] метилсульфанил)-1*H*-метилимидазол (**2**), а также проведено их асимметрическое окисление.



В качестве окислителей использовали м-хлорпероксибензойную кислоту (мСРВА), кумилгидропероксид (СНР) в присутствии $(VO(acac)_2)$, *трет*-бутилгидропероксид (ТВНР). Выход сульфоксидов составил от 60 до 84%. В случае окисления сульфидов мСРВА и ТВНР образуется практически рацемическая смесь сульфоксидов (*de* 1—1,5%). Использование каталитической системы СНР: $VO(acac)_2$ позволило получить сульфоксиды с *de* порядка 30%.

Структуры полученных соединений подтверждены методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, данными элементного анализа.

Литература:

- [1] Kowalski P., Mitka K., Ossowska K., Kolarska Z. *Tetrahedron*, **61**, 1933—1953 (2005).
- [2] Minoru U. *Chem. Pharm. Bull.*, **37**, 210 (1989).
- [3] Youssef M. S. K., Ahmed R. A. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.*, **181:5**, 1123—1199 (2006).

СИНТЕЗ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Дмитрук Ю. В.¹, Небесный Р. В.²

¹ Студент, 4 курс; ² М. н. с.

Кафедра технологии органических продуктов,
Институт химии и химических технологий,
НУ “ЛП”, Львов, Украина
yulia.nu.lp@gmail.com
к. т. н., в. н. с. Ивасив В. В.

Метакриловая кислота (МАК) — очень ценное вещество в промышленности органического синтеза. **Продукты на основе МАК и ее производных** нашли широкое применение благодаря своим ценным свойствам — прозрачности, теплоустойчивости, прочности [1]. Спрос на эти вещества растет каждый год, а промышленные методы их получения, используемые сегодня, имеют серьезные недостатки и поэтому увеличение объемов производства этими методами нецелесообразно [2]. Мы предлагаем альтернативный метод получения метакриловой кислоты — конденсацией пропионовой кислоты с формальдегидом в газовой фазе на гетерогенных катализаторах.

Целью исследования стала разработка высокоэффективных катализаторов для осуществления процесса конденсации пропионовой кислоты с формальдегидом в МАК при эквимолярном соотношении исходных реагентов. Для работы был выбран катализатор состава V_2O_3 — P_2O_5 , нанесенный на твердый носитель. Этот катализатор проявляет сравнительно высокую селективность образования МАК при низкой конверсии исходных реагентов и обеспечивает выход целевого продукта 21,0%. Для повышения активности V_2O_3 — P_2O_5 катализатора мы промотировали его оксидом вольфрама. В качестве носителя использовали силикагель, так как он имеет большую удельную поверхность, что также повышает активность катализатора. Эксперименты проводили в газовой фазе в интервале температур 563—683 К при времени контакта 12 с, **продукты анализировали хроматографическим методом.**

В ходе исследований установлено, что увеличение содержания оксида вольфрама в катализаторе ведет к повышению конверсии пропионовой кислоты. Такую же тенденцию наблюдали и при повышении температуры. Максимальное значение конверсии пропионовой кислоты — 86,2% при 683 К на катализаторе с атомным соотношением $W/P = 1,0$.

Зависимость селективности образования МАК от количества промотора имеет экстремальный характер. Наиболее высокая селективность (96,9%) была достигнута при 563 К на катализаторе с атомным соотношением W/P = 0,3. Далее с увеличением содержания оксида вольфрама и повышением температуры селективность снижается. Выход МАК аналогичным образом зависит от количества оксида вольфрама — он достигает наибольшего значения на катализаторе с атомным соотношением W/P = 0,3. Следовательно, оптимальным составом каталитической системы для процесса конденсации пропионовой кислоты с формальдегидом является смесь оксидов бора, фосфора и вольфрама с атомным соотношением В: Р: W = 3:1:0,3.

Также определены оптимальные условия проведения реакции — это температура 593 К и время контакта 12 с. При этих условиях удалось достичь выхода метакриловой кислоты 44,1% при селективности ее образования 93,7%.

Таким образом, промотирование исходного катализатора оксидом вольфрама позволило увеличить выход целевого продукта более чем в два раза, что даст возможность существенно повысить эффективность производства МАК.

Литература:

- [1] House G. L., Wyand A. T. Пат. 7655708 США, Polymeric black pigment dispersions and ink jet ink compositions. — Заявл. 22.03.2006; Оpubл. 22.02.2007.
- [2] Koichi Nagai. “New developments in the production of methyl methacrylate”, Applied Catalysis A: General Volume 221, Issue 1—2, 367—377 (30.11.2001).

СИНТЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ АНАЛОГОВ СТЕРОИДНЫХ ЭСТОРГЕНОВ

Дроздов А. С.

аспирант 1 курса

кафедра химии природных соединений,

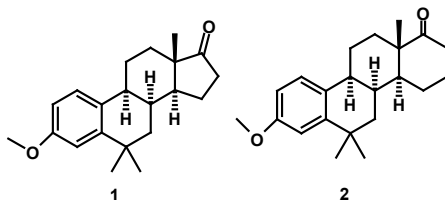
химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

mail.to.drozdov@gmail.com

науч. рук. д. х. н. проф. Шавва А. Г.

В последние десятилетия ведется активный поиск ингибиторов ферментов, ответственных за метаболизм стероидных гормонов. Важным условием для отбора новых потенциальных препаратов является отсутствие у них гормонального действия [1—3]. Для решения подобных задач необходимо знать, какие модификации в структуре стероидных гормонов или их аналогов приводят к резкому снижению гормональной активности или её полному исчезновению. Кроме того, необходимо чтобы подобные препараты не образовывали потенциально опасных метаболитов, и обладали, по возможности, мультинаправленным действием.



Получены соединения 1 и 2. Наличие двух метильных группы в положении 6 должно снижать гормональную активность этих соединений и препятствовать образованию потенциально опасных метаболитов. Дальнейшая модификация модельных соединений позволит создать на их основе потенциальные противоопухолевые препараты.

Литература:

- [1] H. Lawrence, N. Vicker, G. M. Allan, A. Smith, M. F. Mahon, H. J. Tutill, A Purohit, M. J. Reed, and B. V. L. Potter, *J. Med. Chem.*, **48**, 2759 (2005).
- [2] M. Numazawa, M. Ando, Y. Watari, T. Tominaga, Y. Hayata, A. Yoshimura, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **96**, 51, (2005).
- [3] K. Prokai-Tatrai, P. Perjesi, N. M. Rivera-Portalatin, J. W. Simpkins, L. Prokai. *Steroids*, **10**, 33—42. (2007)

СИНТЕЗ ПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ ПВХ-КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЯ

Жабина А. А.

студентка, 4 курс

кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза»

химико-технологический факультет

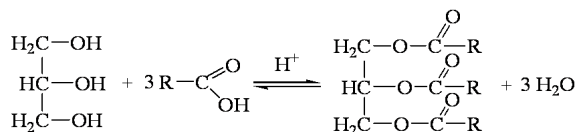
СамГТУ, Самара, Россия

sashashain06@rambler.ru

к. х.н., доцент Красных Е. Л.

В современном мире все большее внимание уделяется экологически чистым и возобновляемым источникам энергии. В качестве такого источника может использоваться биодизельное топливо, производство которого ежегодно набирает обороты. Биодизель — известный под названием «метиловый эфир», получают из растительных масел или животных жиров путем переэтерификации с метанолом. Существенным недостатком при его получении является образование значительного количества побочного продукта-глицерина, утилизация которого становится одной из ключевых проблем для производителей.

Наиболее перспективным путем утилизации глицерина, на наш взгляд, может явиться синтез на его основе сложных эфиров., которые могут служить пластификаторами для ПВХ-композиций и заменить использующиеся в настоящий момент фталатные пластификаторы и ЭДОС, поскольку являются более экологически чистыми. Синтез сложных эфиров проводится путем реакции этерификации глицерина:



При этом предлагаемый нами пластификатор обладает рядом преимуществ при производстве: использование отходов производства биодизеля, минимальная токсичность продукта (**IV класс опасности**), продукт соответствует признанным мировым стандартам.

В качестве модельного образца был синтезирован трибутират глицерина на основе глицерина и масляной кислоты. В ходе работы были получены его физико-химические характеристики, исследованы пластифицирующие свойства, проведено сравнение свойств полученного пластификатора с имеющимися аналогами.

Таблица 1

Сравнение физико-химических свойств пластификаторов

Наименование показателя	Норма для пластификатора	
	ДБФ	Заявленный пластификатор
Внешний вид		
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,045—1,049	
Кислотное число мг КОН/г, не более	0,07	0,065
Число омыления, мг КОН/г	399—407	400
Температура вспышки, °С	168	180
Массовая доля летучих веществ при 100 °С за 6 ч., не более	0,3	0,28

ИОМИДЫ НА ОСНОВЕ 2,4-ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛАЛЬДЕГИДОВ И ГЕТЕРОАМИНОВ

Жиенбаева Д. Р.

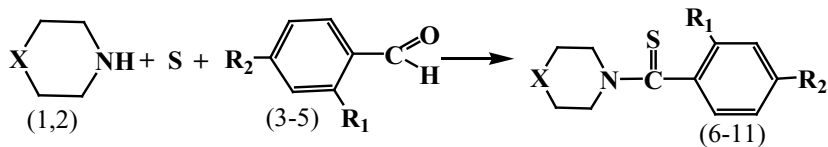
Магистрант, 1 курс

Институт органического синтеза и углекислотной химии РК, г. Караганда, Казахстан

e-mail: faziosu@rambler.ru

д. х. н., проф. Фазылов С. Д.

Одним из наиболее распространенных методов синтеза тиамидов является реакция Вильгеродта-Киндлера. В научной литературе много данных с участием ароматических альдегидов и их производных [1]. В настоящей работе в качестве альдегидной компоненты нами изучено взаимодействие 2,4-замещенных бензальдегидов с гетероциклическими вторичными аминами — морфолином (1) и 1-бензилпиперазином (2) в присутствии серы в условиях классической реакции Вильгеродта-Киндлера при микроволновом облучении. Хорошие выходы целевых продуктов **10**—**15** были получены при проведении реакции в среде ДМФА. Оптимальное соотношение альдегид: сера: амин = 1:1:1,3.

X = O (1,6-8); NCH₂C₆H₅ (2, 9-11).R₁=R₂ = H (3,6,9); R₁=R₂=CH₃O (4,7,10); R₁=H, R₂=F (5, 8, 11).

Подбор наиболее эффективных условий синтеза проводился варьированием времени (от 1 минуты до 20 минут) и мощности излучения (от 70 до 750 Вт). В ходе исследования выявлено, что наиболее благоприятными условиями синтеза является мощность микроволнового облучения 750 Вт длительностью 2—5 минут. Оптимальное соотношение исходных реагентов 1:1:1. Установлено, что в ходе микроволнового облучения с использованием растворителя ДМФА из реакционной смеси выделен продукт с высоким выходом. В классических условиях данный синтез протекает в течение 2—2,5 ч.

Выходы целевых продуктов (6—11) зависят от природы заместителя в ароматическом кольце альдегида. Электронодонорный заместитель в ароматическом кольце альдегида приводит к уменьшению выхода целевых продуктов, а введение электроноакцепторной группы, напротив, увеличивает выход продуктов.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕТРАХЛОРФЕРАТОВ ЧЕТВЕРТИЧНОГО ПИРИДИНИЯ, ИМИДАЗОЛИЯ И АММОНИЯ — ПАРАМАГНИТНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСЕЙ

Журавлев О. Е.

Аспирант

Кафедра органической химии, химико-технологический факультет
Тверской государственной университет (ТвГУ), Тверь, Россия
rifchem@mail.ru

д. х. н., профессор Ворончихина Л. И.

В последние годы значительно возрос интерес к такому классу соединений, как ионные жидкости (ИЖ). Ионные жидкости — это соли жидкие при комнатной или близкой к ней температуре. В состав ионных жидкостей входит объемный органический катион: 1,3-диалкилимидазолий, алкиламмоний, алкилфосфоний, N-алкилпиридиний и др. и неорганический или органический анион. Главные характеристики ИЖ — это высокая термическая стабильность, низкое давление паров, хорошая растворяющая способность, нетоксичность, негорючесть.

Синтезированы четвертичные соли пиридиния, имидазолия и аммония различающиеся структурой органического катиона и на их основе получены тетрахлорферраты четвертичного имидазолия, аммония и пиридиния — парамагнитные ионные жидкости с анионом $[\text{FeCl}_4]^-$. Впервые комплексом взаимодополняющих физических методов (ИК-, ЯМР-, Раман-спектроскопия, спектроскопия в видимой области и РСА) охарактеризована структура но-

вых соединений; методом РСА установлены основные структурные характеристики и типы супрамолекулярной организации в кристаллах изученных тетрахлорферратов N-аллилпиридиния и тетрабутиламмония. Впервые показано, что структура и природа органического катиона в парамагнитных ИЖ оказывает существенное влияние на структурную организацию в кристалле, что приводит к изменению их физико-химических свойств.

Полученные результаты расширяют и углубляют знания о взаимосвязи структурных и физико-химических свойств парамагнитных ИЖ для использования их в конкретных целях. Показано, что полученные новые парамагнитные ионные жидкости могут быть использованы в качестве сред для левитации и манипулирования различными диамагнитными макро- и микрообъектами. Обладая высокой термической стабильностью (350—400°С), они могут быть использованы как каталитические среды в довольно широком интервале температур. Новые парамагнитные ИЖ могут быть источником наноразмерных парамагнитных частиц при получении нанокмпозитов. Полученные результаты и установленные закономерности влияния структуры парамагнитных ИЖ на их свойства могут служить основой для направленного регулирования свойств ИЖ и использования их в новых химических нанотехнологиях.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Завьялова М. С.^a, Нечаев Д. А.^b

^a студент 1 курса магистратуры

Кафедра химии высокомолекулярных соединений,
Химический факультет, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
Zavyalova.Margarita@gmail.com

к. х. н. Домнина Н. С.

^b студент 5 курса

Кафедра технологии микробиологического синтеза,
Факультет тонкого органического и микробиологического синтеза,

СПбГТИ, Санкт-Петербург, Россия
Mityai101@mail.ru

к. б. н. Белостоцкая Г. Б.

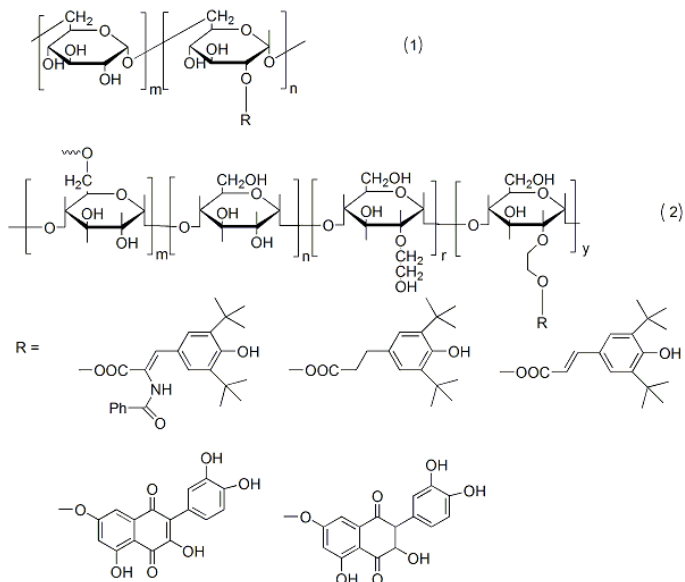
Известно, что свободнорадикальные окислительные процессы являются причиной многих патологических состояний живых систем. В связи с этим поиск соединений, обладающих антиоксидантной активностью, и замедляющих нежелательные реакции окисления становится актуальным.

На кафедре химии высокомолекулярных соединений разрабатываются методы создания полимерных антиоксидантов. Такие структуры представляют собой конъюгаты гидрофильных полимеров и функциональных производных фенольных антиоксидантов. Установлено, что синтезированные конъюгаты по сравнению с низкомолекулярными аналогами являются более эффективными ингибиторами свободнорадикальных процессов, что обусловлено их полимерной природой.

Нами синтезированы полимерные антиоксиданты путем химической модификации полисахаридов декстрана (1) и гидроксипропилированного крахмала (2) производными антиоксидантов из классов флавоноидов и пространственно-затрудненных фенолов.

Для некоторых синтезированных образцов активность оказалась столь велика, что чувствительность традиционного метода оценки эффективности антиоксидантов с использованием свободного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ) не позволила однозначно определить для них этот параметр.

Именно поэтому для определения эффективности полученных полимерных антиоксидантов было апробировано несколько методов определения антирадикальной и антиокислительной активностей, осуществленных в различных по природе модельных системах:



- метод с использованием катион-радикала 2,2'-азино-бис (3-этилбензтиазолин-6-сульфоновой кислоты) диаммониевой соли (ABTS⁺),
- метод с использованием гексацианоферрата калия,
- метод окисления рибофлавина,
- метод хемилюминесценции с люминолом,

Свойства полимерных антиоксидантов в биологических системах были оценены на модели окислительного стресса

- методом осмотической резистентности эритроцитов
- методом с использованием кардиомиоцитов
- Таким образом, проведено сравнительное исследование и установлен ряд эффективности полученных полимерных антиоксидантов в различных модельных системах.

ПРИМЕНЕНИЕ НАФИОНА В КАЧЕСТВЕ КАТИОНООБМЕННОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЕНСОРНЫХ МЕМБРАН

Задорожная О. А.

Студент, 3 курс, Кафедра радиохимии, химический факультет
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
Lesok91@mail.ru

Нафион — первый синтетический полимер, обладающий ионными свойствами — иономер.

Ионообменные свойства нафиона проявляются за счет присутствия сульфоновых кислотных групп в структуре политетрафторэтилена (тефлона). Эти свойства и химическая устойчивость делают нафион привлекательным соединением для использования в качестве катионообменной добавки для полимерных сенсорных мембран.

Целью данной работы являлось изучение электрохимических свойств мембран, содержащих нафион в качестве катионообменника.

Было изготовлено шесть различных типов сенсорных мембран с применением трех растворителей-пластификаторов: *o*-нитрофенилоктиловый эфир (НФОЭ), 2-фтор-2'-нитродифениловый эфир (2 Ф2 Н), бис (2-этилгексил)себагинат (ДОС) содержащих и не содержащих нафион. Мембраны, содержащие нафион, отмечены индексом «/Н».

Изучалась чувствительность изготовленных мембран к катионам различных металлов в диапазоне концентраций 10^{-7} – 10^{-2} моль/л. На рис. 1 продемонстрировано возрастание чувствительности мембран при введении нафиона. Было проведено сравнение сенсоров, содержащих нафион, и сен-

соров с добавлением других катионообменников: (тетраakis (4-хлорфенил)борат калия (КТФБ, индексом «/K») и тетраakis [3,5-бис (трифторметил)фенил] борат калия (КФТФБ, индексом «/Ф»). Данные представлены на рис. 2.

Рис.1 Значения чувствительности к некоторым однозарядным катионам.

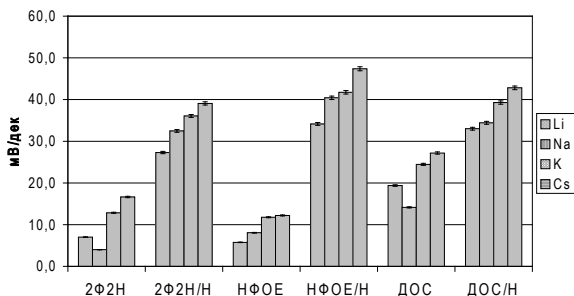


Рис.2 Значения чувствительности к некоторым катионам для сенсоров с разными катионообменниками.



По сравнению с КТФБ и КФТФБ применение нафiona позволяет получать более высокие значения чувствительностей к ионам лития, натрия, кальция, меди и кадмия в случае мембран, пластифицированных НФОЭ. Эта тенденция сохраняется только для кадмия при переходе к мембранам, пластифицированным ДОС, что связано, возможно, с полярностью пластификатора.

ЦИКЛОПРОПАНОЛЬНЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛАКТОНОВ С ТРАНС-ОЛЕФИНОВОЙ СВЯЗЬЮ. ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ (±)-РЕЦИФЕИОЛИДА

Зубрицкий Д. М.

аспирант, 1 год обучения

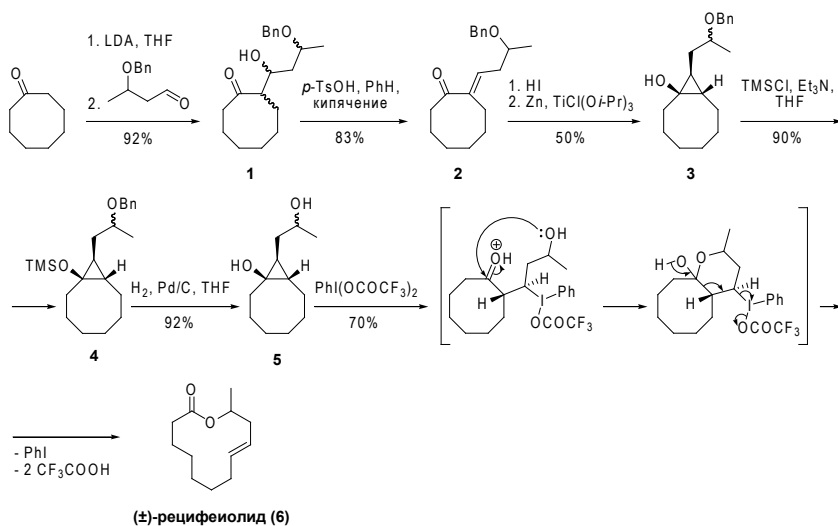
Кафедра органической химии, химический факультет

БГУ, Минск, Беларусь

zubrytski_dzmitry@rambler.ru

к. х.н. Кананович Д. Г.

Полный синтез природных макролидов привлекает большое внимание ввиду разнообразной биологической и физиологической активности этих соединений [1, 2, 3]. Подходы к синтезу одного из типичных представителей широкого круга макроциклических лактонов, рецифеиолида (**6**), выделенного из *Cephalosporium recifei*, в рацемической и оптически активной формах описаны рядом авторов, в частности [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. В настоящем докладе сообщается о циклопропанольном подходе к получению макролидов с транс-олефиновой связью на примере синтеза рецифеиолида в рацемической форме, в котором олефиновая связь и макроцикл формируются в одну стадию.



Конденсация циклооктанона с рацемическим 3-бензилоксибутаналем привела к образованию соответствующего альдоля **1**. Кипячением

1 в бензоле в присутствии *p*-TsOH был получен α , β -непределный кетон **2**. Последовательная обработка **2** иодоводородом, а затем цинком и хлортриизопропоксититаном привела к образованию бициклического циклопропанола **3** в виде смеси только двух диастереомеров, в каждом из которых гидроксильная и 2-бензилоксипропильная группы, по данным ¹H ЯМР, располагаются по одну сторону циклопропанового цикла. Удаление бензильной группы гидрогенолизом триметилсилилового эфира **4** протекало более гладко, чем в случае циклопропанола **3**, и приводило к образованию спирта **5**. Окислительная фрагментация Гроба циклопропанового кольца в полученном диоле **5** действием фенилиодозо бис (трифторацетата) [11] протекала стереоспецифично с образованием целевого макроциклического лактона **6** ((±)-рецифеиолида) с исключительно *транс*-конфигурацией двойной связи.

Представленный в настоящей работе синтез (±)-рецифеиолида является иллюстративным примером общего циклопропанольного подхода к синтезу макроциклических лактонов с *транс*-олефиновой связью, который мы разрабатываем в настоящее время.

Литература:

- [1] Back T. G. *Tetrahedron*, **33** (23), 3041—3059 (1977).
- [2] Nicolaou K. C. *Tetrahedron*, **33** (7), 683—710 (1977).
- [3] Masamune S., Bates G. S., Corcoran J. W. *Angew. Chem. Int. Ed. (English)*, **16** (9), 585—607 (1977).
- [4] Schreiber S. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (19), 6163—6165 (1980).
- [5] Wasserman H. H., Gambale R. J., Pulwer M. J. *Tetrahedron*, **37** (23), 4059—4067 (1981).
- [6] Bestmann H. J., Schobert R. *Angew. Chem. Int. Ed. (English)*, **22** (10), 780—782 (1983).
- [7] Mochizuki N., Yamada H., Takeshi S., Ohta H. *Bioorg. Med. Chem.*, **1** (1), 71—75 (1993).
- [8] Mahajan J. R., Resck I. S. *Synth. Commun.*, **26** (20), 3809—3819 (1996).
- [9] Fürstner A., Langemann K. *Synthesis*, 792—803 (1997).
- [10] Okuma K., Hirabayashi S.-i., Ono M., Shioji K., Matsuyama H., Bestmann H. J. *Tetrahedron*, **54** (17), 4243—4250 (1998).
- [11] Kiriha M., Yokoyama S., Kakuda H., Momose T. *Tetrahedron*, **54** (46), 13943—13954 (1998).

ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ *ARTEMISIA LERCHEANA* Kar Et Kir

Зулхарнай Р. Н.

студент, 3 курс

кафедра химии, факультет естественных наук
ЕНУ имени Л. Н. Гумилева, г. Астана, Казахстанramiz_91@mail.ru

доктор PhD, к. х. н. Сулеймен Е. М.

Нами проведено изучение компонентного состава эфирного масла *Artemisia lercheana* Kar. et Kir. (полынь Лерха). Ранее был изучен состав эфирного масла полыни *Artemisia lercheana*, собранного в Западно-Казахстанской области [1] по методике [2]. Сырье для исследования собирали в Жезказганском ботаническом саду в июле 2010 г. Эфирное масло получали из 100 г подсушенной измельченной надземной массы растений методом водной дистилляции на аппарате Клевенджера в течение 2-х часов [3]. Выделившееся эфирное масло исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС). ХМС-анализ эфирных масел проводили в условиях, аналогичных описанным в [2]. В результате проведенного исследования в составе эфирного масла *A. lercheana* идентифицировано 69 компонентов, основными из которых являются камфара — 54,38%, 1.8-цинеол — 19,91% и борнеол — 2,05%.

Изучение микроэлементного состава золы *Artemisia lercheana*

Для определения характеристик доброкачественности сырья также нами проведено определение микроэлементного состава атомно-эмиссионным методом в лаборатории «Азимут Энерджи Сервисез» (Караганда) сырья *Artemisia lercheana*. Для этих целей проведено сухое озоление навески сырья массой 22 г в муфельной печи при $t=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3]. В результате исследования обнаружено наличие 43 элементов, среди которых основными оказались железо — 26085, фосфор — 26030 и алюминий — 13455 мг/кг. Зафиксировано наличие тяжелых металлов и радионуклидов.

Изучение анатомического строения *Artemisia lercheana*

Заготовку сырья полыни Лерховской проводили в 3 декаде августа в фазе бутонизации-цветения в окр. гор Улытау (Карагандинская область Республики Казахстан). Исследовались надземные органы (листья, стебли и соцветия). Воздушно-сухое сырье размачивали в горячей воде и размягчали в смеси глицерин-спирт-вода дистиллированная в соотношении 1:1:1 [3, 4], кипятили в 5%-ном водном растворе гидроксида калия. Изготавливали поверхностные препараты и срезы вручную. Рисунки выполняли при помощи аппарата РА-4 М. При описании анатомического строения исполь-

зовали принципы, изложенные в трудах В. Н. Вехова, Л. И. Лотовой [5, 6]. Определены основные диагностические признаки данного вида полины.

Литература:

- [1] Сулейменов Е. М., Ozek T., Demirci F., Demirci B., Baser K. H. C., Adekenov S. M., *Химия природ. соедин.*, **1**, 104—106 (2009).
- [2] Suleimenov Ye. M., Atazhanova G. A., Ozek T., Demirci B., Adekenov S. M., Basher K. H. C., *Химия природ. соедин.*, **5**, 381—384 (2001).
- [3] Государственная Фармакопея СССР, 11 издание.
- [4] Прозина М. Н. *Ботаническая микротехника*, 206 (1960).
- [5] Долгова А. А., Ладыгина Е. Я. *Руководство к практическим занятиям по фармакогнозии*, 255 (1977).
- [6] Вехов В. Н., Лотова Л. И., Филин В. Р. *Практикум по анатомии и морфологии высших растений*, 560 (1980).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *ТРАНС*- ДИХЛОРОДИПРОПИОНИТРИЛПЛАТИНЫ С ИМИДИНОМ 2,3-ДИФЕНИЛМАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Иванов Д. М.

студент, 2 курс

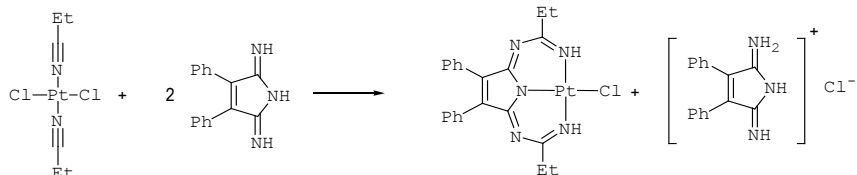
кафедра ФОХ, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

dan1510@rambler.ru

к. х. н., Гушин П. В.

Взаимодействие *транс*- [PtCl₂ (EtCN)₂] с имидином 2,3-дифенилмалеиновой кислоты в мольном соотношении 1:2 в CH₂Cl₂ при комнатной температуре приводит к образованию пинцера (Схема 1).



Полученное соединение было охарактеризовано с помощью комплекса физико-химических методов анализа, а его строение в твёрдой фазе изучено с помощью метода РСТА.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

Ильина Е. С.

магистрант, 2 курс,
кафедра химии, факультет химии и экологии
ВлГУ им. А. Г. и Н. Г. Столетовых, Владимир, Россия
elena-ilina@bk.ru
к. х. н. Смирнова Н. Н.

Последние десятилетия ознаменовались бурным развитием химии полиэлектролитных комплексов, образующихся в результате кооперативного электростатического взаимодействия поликатионов с полианионами при смешивании водных растворов противоположно заряженных электролитов. Интерес к таким комплексам во многом обусловлен перспективностью их использования для решения важных практических задач в промышленности, экологии и медицине. Параллельно с изучением ПЭК на основе синтетических полиэлектролитов ведутся интенсивные исследования белок-полиэлектролитных комплексов, в которых положительно или отрицательно заряженный глобулярный белок выступает в роли партнера противоположно заряженного полиэлектролита [1].

В настоящей работе предметом исследования являлось взаимодействие в системе, содержащей натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ-Na) и бычий сывороточный альбумин (БСА).

В качестве объектов исследования было взято три образца КМЦ-Na отличающихся степенью полимеризации и степенью карбоксилирования.

Таблица 1

Основные характеристики образцов Na-КМЦ

	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
Степень полимеризации	900	1100	1500
Степень карбоксилирования	0,65	0,80	0,65

Смешивание раствора КМЦ-Na с раствором БСА при $\text{pH} < 4,8$ ($\text{pI}_{\text{БСА}} \sim 4,8$) сопровождается увеличением оптической плотности (рис. 1), ее максимальное значение приходится на массовое соотношение КМЦ-Na/БСА равное 0,19, для образца полиэлектролита № 1; 0,21 для образца № 2; 0,24 для образца № 3.

Увеличение степени карбоксилирования и рост молекулярной массы полианиона сопровождаются увеличением оптической плотности раствора и смещением максимума турбидиметрической кривой в сторону уменьшения содержания полиэлектролита в комплексе.

Характер полученных турбидиметрических кривых зависит от скорости ввода КМЦ-На, которая может регулироваться: объемом одновременно вводимого титранта или его концентрацией.

Проведенный гранулометрический анализ с использованием лазерного дифракционного микроанализатора HORIBA LB-550, позволил оценить размеры частиц образующегося комплекса. Для системы БСА — КМЦ-На (1) при $pH=4,0$, $t=20^{\circ}C$, скорости ввода полиэлектролита 0,1 мл/5 мин и концентрациях БСА и КМЦ-На соответственно 0,7 г/л и 2,8 г/л средний размер образующихся частиц составил 346,6 нм. Степень извлечения белка из раствора в этих условиях достигает 95 %.

Фазовое разделение в системе БСА — КМЦ-На происходит в области pH , когда белок заряжен положительно. Таким образом, можно предположить, что основной вклад с комплексообразование вносит электростатическое взаимодействие между функциональными группами компонентов, на что указывают результаты потенциометрического титрования системы и проведенного элементного анализа образовавшего макроскопического осадка.

Проведенные исследования показали, что на процесс комплексообразования существенное влияние оказывают температура, присутствие низкомолекулярного электролита и его природа.

Полученные результаты показали возможность использования комплексообразования в изученной системе полиэлектролит — белок для извлечения БСА из растворов. Определены условия максимальной эффективности осуществления данного процесса.

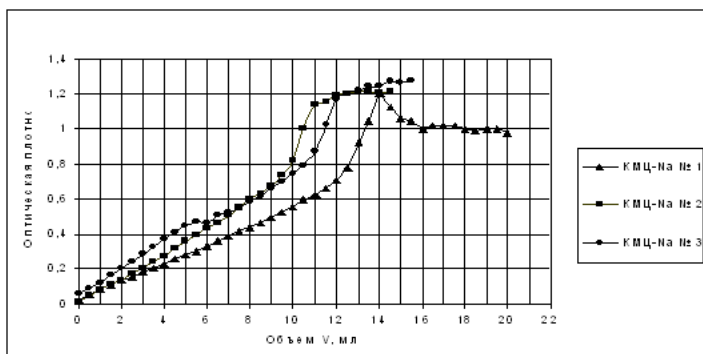


Рис. 1 Зависимость оптической плотности раствора БСА от объема раствора введенного КМЦ-На; $pH=4,0$; $t=20^{\circ}C$; скорость приливания КМЦ-На 50 мкл/5 мин; $C_{БСА}=0,7$ г/л, $C_{КМЦ-На}=2,8$ г/л

Литература.

[1] В. А. Изумрудов Ж. Успехи химии, 77 (4), 401—415 (2008)

ИССЛЕДОВАНИЕ БРОМЦИКЛИЗАЦИИ S-АЛЛИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ 3-МЕРКАПТО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Ильиных Е. С.

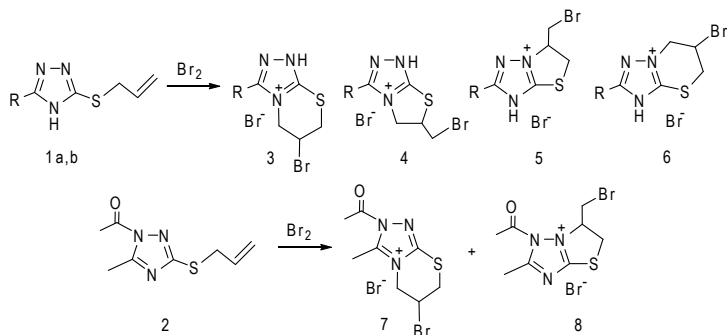
аспирант, 2 курс

Кафедра органической химии, химический факультет,
ГОУ ВПО «ЮУрГУ», Челябинск, Россия

elena.ilinykh@mail.ru

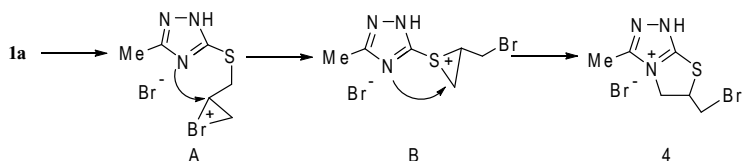
д. х. н., проф. Ким Д. Г.

В работах [1, 2] показано, что взаимодействие 5-фенил-, метил- и *трет*-бутил-3-аллилтио-1,2,4-триазолов с иодом протекает с образованием смеси продуктов иодциклизации по атомам азота N-2 и N-4. В настоящей работе нами с целью синтеза новых конденсированных гетероциклических соединений с мостиковым атомом азота — производных [1,3]тиазоло [1,2,4]триазолия и [1,2,4]триазоло [1,3]тиазиния — изучено взаимодействие с бромом 5-метил-3-аллилтио- (1 а), 5-*трет*-бутил-3-аллилтио- (1b) и 1-ацетил-5-метил-3-аллилтио-1,2,4-триазола (2) и методом ЯМР¹Н исследовано строение полученных продуктов.

1а, 3, 4 R = Me; 1b, 5, 6 R = *t*-Bu

Установлено, что взаимодействие с бромом соединения 1 а в уксусной кислоте приводит к образованию смеси бромидов 6-бром-3-метил-6,7-дигидро-1*H*,5*H*-[1,2,4]триазоло [3,4-*b*] [1,3]тиазиния (3) и 6-бромметил-

3-метил-5,6-дигидро [1,3]тиазоло [2,3-с] [1,2,4]триазолия (4) в соотношении 1.00: 1.59. При этом следует отметить, что продукт 4 является неожиданным для реакции соединения 1 а с бромом и его образование в данном случае может быть объяснено при рассмотрении механизма реакции. Промежуточной структурой в реакции бромциклизации соединения 1 а является бромониевый ион (А), который, вероятно, может претерпевать определенные структурные изменения, в результате чего образуются другие циклические интермедиаты. Одним из таковых является тирианиевый ион (В), дальнейшая циклизация которого и объясняет появление неожиданного продукта 4 в реакции соединения 1 а с бромом.



При бромциклизации 1-ацетил-5-метил-3-аллилтио-1,2,4-триазола (2) наблюдается угловое и линейное замыкание тиазинового и тиазолинового циклов: в данном случае образуется смесь бромидов 2-ацетил-6-бром-3-метил-6,7-дигидро-5 *H*- [1,2,4]триазоло [3,4-*b*] [1,3]тиазиния (7) и 1-ацетил-6-бромметил-2-метил-5,6-дигидро [1,3]тиазоло [3,2-*b*] [1,2,4] триазолия (8) в соотношении 18.00: 1.00.

Следует отметить, что в отличие от аллилсульфидов 1а и 2 взаимодействие с бромом 5-*tert*-бутил-3-аллилтио-1,2,4-триазола (1б) протекает региоселективно и сопровождается замыканием циклов исключительно по атому азота N-2 с образованием бромидов 5 и 6, что обусловлено, по-видимому, стерическими затруднениями, связанными с присутствием *t*-Бу-группы в триазольном кольце.

Литература:

- [1] Шмыгарев В. И., Ким Д. Г., *XTC*, 1391—1395 (2004).
- [2] Ильиных Е. С., Ким Д. Г., *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия*, **31** (4), 18—23 (2010).

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИУРЕТАНА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНОМ

Ионова М. А.

Аспирант, 3 курс

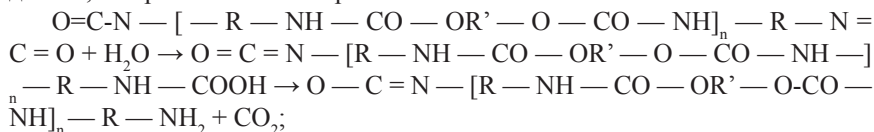
Кафедра «Полимерные материалы», Факультет Химии и Экологии

ВлГУ, Владимир, Россия

malec103@mail.ru

д. т. н., проф., Чухланов В. Ю.

В данной работе изучалось влияние модификатора тетраэтоксисилана (ТЭС) на покрытие, полученное из полиуретанового предполимера. Покрытие было получено по однокомпонентной схеме, т. е. отверждением за счет влаги воздуха. Для работы был взят полиуретановый предполимер на основе полиизоцианата и сложного полиэфира с высокой молекулярной массой и функциональностью 3. Отвержденный предполимер имеет хорошо развитую сетчатую и плотно сшитую структуру. Поперечные шивки образуются под действием воды (влаги воздуха), выступающей в качестве отвердителя, с образованием поперечных связей:



Связи Si — C, присутствующие в структуре ТЭС прочны и способны обеспечить покрытие термостойкость, так как имеют высокую энергию связи. Кроме того, ТЭС склонен к образованию водородных связей, а неполномерная структура позволяет располагать молекулы удобным компактным способом, избегая тем самым излишних напряжений в модифицируемом полимере и уменьшая, в итоге, пористость получаемого покрытия, повышая его гидрофобность. Не смотря на то, что ТЭС хорошо растворяется в воде, в настоящей работе используется сухой ТЭС (99,98%), так как наличие дополнительной влаги при отверждении полиуретановой композиции недопустимо вследствие подвспенивания образующейся пленки.

Было сделано предположение, что введение ТЭС в композицию может привести к улучшению физико-механических и эксплуатационных характеристик материала, в частности, прочности на удар, как за счет образования взаимопроникающей сетки при совместной шивке, так и за счет возможного химического взаимодействия компонентов. Данное предположение подтверждается экспериментальными данными, полученными при проведении измерения прочности на удар полученного модифицированного полимера, которая возрастает почти в два раза.

Предположительно, структура полученной модифицированной композиции сходна с сетчатой структурой полиуретанов и определяется межмолекулярными взаимодействиями в полученном полимере: водородными, ионными связями; диполь-дипольными, ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Для образования водородных связей донорами протонов служат атомы водорода уретановых групп и гидроскільных групп ТЭС. Неполимерная структура ТЭС позволяет располагать молекулы удобным компактным способом, избегая, тем самым, излишних напряжений в модифицируемой полимерной композиции и уменьшая, в итоге, пористость получаемого покрытия, повышая его гидрофобность.

В результате проявления сил специфического межмолекулярного взаимодействия в структуре полимера образуются ассоциаты, которые термодинамически несовместимы с массой основных цепей полимера, но, в то же время, которые связаны с ними химически. В следствие этого происходит микрофазное расслоение на надмолекулярном уровне, при этом, фаза, образованная ассоциатами, является своеобразным усиливающим агентом в полимере. В частности, этим объясняется возможность получения материалов на основе полиуретана, которые будут обладать повышенными конструктивными свойствами. Введение в композицию ТЭС способствует образованию ассоциатов в большем объеме.

В то же время, пространственной сетке полиуретанов свойственна высокая подвижность — способность к перестройке под влиянием физико-механических воздействий (например, удара) — вследствие высокой реакционной способности изоцианатных групп, которые находятся в предполимере в избытке.

ТЭС, за счет своей высокой способности к образованию водородных связей, способствует увеличению числа шивок в отверждаемом покрытии и образованию более плотной структуры, способной к большим релаксациям в полимере при ударных нагрузках.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНОЛОВ С ЦИС-, ТРАНС-1,1,2-ТРИХЛОР-3-(ХЛОРМЕТИЛ)ЦИКЛОПРОПАНАМИ

Казакова А. Н., Хайруллина А. Ф.

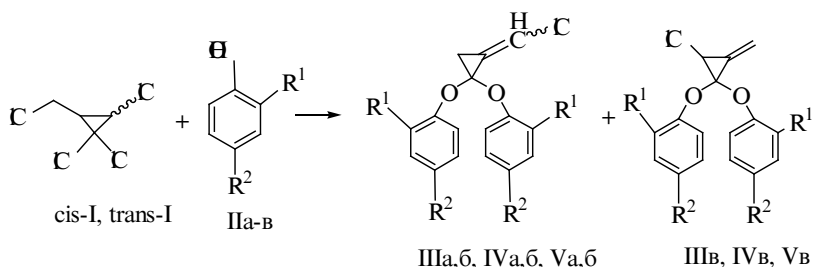
аспирант, 3 курс

кафедра «Общая и аналитическая химия», УГНТУ, г. Уфа, Россия

a-kazakova@inbox.ru

д. х.н., проф. Злотский С. С.

Известно, что взаимодействие 1,1-дихлор-2- (хлорметил)циклопропана с O-, C-, N- и S-нуклеофилами приводит как к продуктам замещения бокового атома хлора, так и 1,1-дизамещенным метиленициклопропанам [1,2]. В данной работе изучено взаимодействие *цис*-, *транс*-1,1,2-трихлор-3-(хлорметил)циклопропана (*cis*-I, *trans*-I) с фенолами (IIa-в) в диметилсульфоксиде при охлаждении (T=0—5 °C).



$R^1=R^2=H$, (IIa, IIIa-в);

$R^1=CH_3$, $R^2=H$, (IIб, IVa-в);

$R^1=H$, $R^2=Cl$, (IIв, Va-в).

В реакции *cis*-I, *trans*-I с фенолами (IIa-в) в диметилсульфоксиде выделены три соединения, два из которых идентифицированы как *Z*- и *E*-1,1-дизамещенные (хлорметил)циклопропаны (IIIa, IVa, Va) и (IIIб, IVб, Vб) соответственно, а третье — как 1,1-дизамещенное 2-хлор-3-метиленициклопропан (IIIв, IVв, Vв). Соотношение изомеров с *Z* — и *E*-конфигурацией (IIIa, IVa, Va) и (IIIб, IVб, Vб) изменяется от 10:1 в случае IIIa: IIIб до 16:1 — Va: Vб для *cis*-I; 25:1 в случае IIIa: IIIб до 16:1 — Va: Vб для *trans*-I. Выход 1,1-дизамещенных 2-хлор-3-метиленициклопропанов (IIIв, IVв, Vв) составил 3—13%.

Литература:

[1] Jonczyk A., Kmiotek-Skarzynska I. *J. Synthesis*, 10, 985—989 (1992).

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕННОСТИ ИОНА АММОНИЯ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИАМИННЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Калинин А. А.

Аспирант, 2 курс

Кафедра химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, факультет Химической технологии полимеров

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

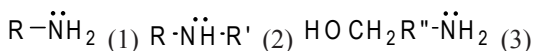
e-mail: Kalinixtp09@rambler.ru

к. х. н., доцент Оносова Л. А.

Одним из важнейших направлений научно-технического прогресса является создание новых лакокрасочных материалов, необходимых практически для всех областей промышленности. В последние десятилетия основные усилия направлены на поиски путей сокращения применения органических растворителей, что имеет не только экономическое, но и большое экологическое значение. Один из наиболее рациональных путей — это замена растворителей водой. Это обеспечивается созданием водорастворимых пленкообразовательного типа, образующих термодинамически устойчивые растворы [1].

Целью данного исследования явился синтез водоразбавляемых азотсодержащих эпоксиаминных олигомеров для лакокрасочных материалов. Для того чтобы далее полученные продукты могли разбавляться водой необходимо получить достаточно низковязкие олигомеры с невысокой молекулярной массой, линейного строения, которые хорошо растворимы в полярных растворителях и технологичны при переработке.

В работе был изучен процесс модификации дианового эпоксидного олигомера различными алифатическими аминами. При этом в зависимости от степени замещенности иона аммония использовались первичные (1), вторичные (2) амины и аминспирты (3), как показано на рис. 1



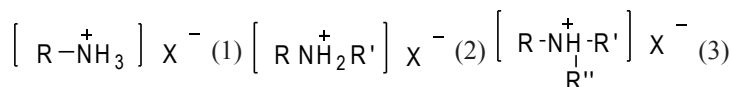
При получении эпоксиаминных аддуктов по реакции взаимодействия первичного амина с эпоксидом было установлено, что целесообразно проводить синтез при избытке амина, т. к. при эквивалентном соотношении образуется разветвленный слаборастворимый в воде продукт.

Амины содержащие вторичную аминогруппу реагируют с эпоксидом менее активно, чем первичные амины, но при этом образуется третичная. Поэтому при синтезе эпоксиаминных олигомеров с использованием вторичных аминов брался минимальный избыток последних.

Аминоспирты содержат в своей молекуле помимо первичной аминогруппы и оксигруппу, которая катализирует процесс взаимодействия эпоксидного олигомера с аминами. Поэтому в этом случае так же брался минимальный избыток аминного компонента, чтобы получить линейный продукт с хорошей растворимостью.

Методами химического анализа установлено, что содержание азота в синтезированных олигомерах составляло от 3,9 до 14% масс.

Далее на основе синтезированных олигомеров готовили водоразбавляемые композиции. Способность разбавляться водой эпоксиаминные аддукты приобретают после их нейтрализации кислотой. При этом в зависимости от степени замещенности аминогруппы в олигомере образуются моно- (1), ди- (2) и тризамещенные (3) соли аммония, как видно из рис. 2



Поскольку растворы олигомеров существенно отличаются от идеальных растворов, то значительное влияние на процесс растворения полимеров может оказывать взаимодействие между молекулами растворителя и макромолекулами.

В данной работе термодинамическое сродство между олигомером и растворителем оценивали методом светорассеяния растворов [2].

Согласно уравнение Дебая для разбавленных растворов полимеров:

$$\frac{H}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2c$$

где H — оптическая постоянная, K — константа, M — молекулярная масса рассеивающих частиц, τ — коэффициент мутности, количественно характеризующий светорассеяние, A_2 — второй вириальный коэффициент, который характеризует взаимодействие между молекулами полимера и растворителя, и является мерой их термодинамического сродства. Если между компонентами раствора проявляется сильное взаимодействие, то $A_2 > 0$ и растворитель является «хорошим» для данной системы.

Было определено, что второй вириальный коэффициент для всех исследуемых водных растворов азотсодержащих эпоксиаминных олигомеров положителен, что свидетельствует о высоком термодинамическом качестве растворителя (воды).

Литература:

- [1] Точилкина В. С., Рудковская Л. А., Промышленная окраска, 4, 6—11 (2008)

[1] Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров, 1, 198—205 (1983)

ПАЛЛАДИЙ ПРОМОТИРУЕМОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ИНДАЗОЛА К ТРОЙНОЙ СВЯЗИ СN ЦИКЛОГЕКСИЛИЗОНИТРИЛА

Кинжалов М. А.

аспирант 1 года обучения

кафедра физической органической химии, химический факультет, СПбГУ,

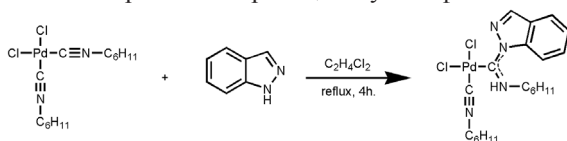
Санкт-Петербург, Россия

mihail_kinzhalov@himperator.ru

член-корр. РАН, д. х. н., проф. Кукушкин В. Ю., д. х. н., проф. Боярский В. П.

Координация изонитрилов к металлоцентру приводит к кардинальному изменению их реакционной способности. В результате открывается возможность проведения реакций нуклеофильного присоединения к тройной связи СN достаточно слабых нуклеофилов, которые в обычных условиях не вступают в реакцию с изонитрилами [1].

Нами изучено взаимодействие индазола с бис (циклогекселизонитрил)палладий дихлоридом. Индазол является слабым основанием и проявляет крайне слабые нуклеофильные свойства. Однако благодаря координации изонитрила к металлу, происходит активация тройной связи, что делает возможным протекание реакции нуклеофильного присоединения:



В результате реакции образуется аминогидразиновый карбеновый комплекс палладия, включающий структуру индазола. Полученное соединение охарактеризовано с помощью комплекса физико-химических методов анализа (элементный анализ, масс-спектрометрия ESI⁺, ИК, ЯМР¹ H, ¹³C {¹H}). Кроме того, структура соединения была определена с помощью метода РСА.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (мероприятие 1.2.1, госконтракт П-676 от 20.05.2010) и за счёт грантов СПбГУ на проведение НИР в 2011—2013 гг. и РФФИ № 11-03-00048.

Литература:

[1] R. Michelin, A.J.L. Pombeiro, M.F.C. Guedes da Silva. *Coord. Chem. Rev.*, **218**, 75—112 (2001).

МЕТИЛ N-АЦЕТИЛДЕГИДРО (ФЕНИЛ)АЛАНИН В РЕАКЦИИ С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ

Клешева А. Р., Слободчакова Е. К.

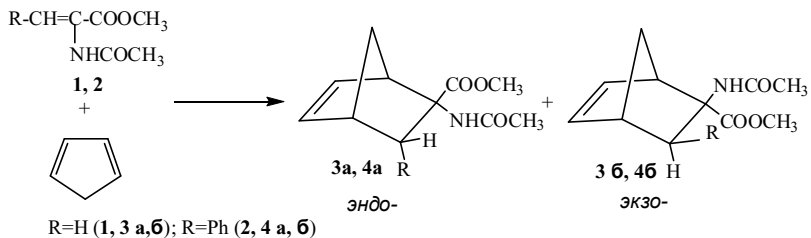
Студенты 5-го курса кафедры органической и биологической химии, биолого-химического факультета Горно-Алтайского государственного университета (ГАГУ), г. Горно-Алтайск, Россия

e-mail: kaarlo@mail.ru

д. х. н., проф. Анисимова Н. А., к. х. н., доц. Кужаева А. А.

Ранее предшественники дегидроаминокислот метил N-ацетилдегидроаланин (**1**), N-ацетилдегидрофенилаланин (**2**) исследованы нами в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с диазо-метаном [1] и диазозульфидом [2].

Настоящее исследование посвящено использованию указанных дегидроаминокислот (**1,2**) в качестве диенофилов в реакциях Дильса-Альдера с цикlopentadiеном (ЦПД). Нами показано, что N-ацетилдегидроаланин (**1**) с ЦПД взаимодействовал при кипячении в толуоле в течение 5 часов, тогда как N-ацетилдегидрофенилаланин (**2**) в аналогичных условиях с ЦПД не реагировал. Реакцию удалось осуществить только при кипячении исходных реагентов в ДМСО в течение 8 часов в присутствии $AlCl_3$. В обоих случаях реакция завершалась образованием соответствующих диастереомерных *эндо*- и *экзо*- метил-2-ацетеламино- (**3 а, б**) и -2-ацетеламино-3-фенил- (**4 а, б**) бицикло [2.2.1]гептен-5-ил-2-карбоксилатов. Об образовании аддуктов (**3 а, б, 4 а, б**) в виде диастереомеров свидетельствует удвоение сигналов сложноэфирной и ацетиламиногрупп в спектрах ЯМР¹Н.



Строение образующихся аддуктов (**3 а, б, 4 а, б**) установлено с использованием ИК и ЯМР¹Н спектроскопии.

Метил 2-ацетиламинобицикло [2.2.1]гептен-5-ил-2-карбоксилат (**3 а, б**).

3 а: 1.6 м (2H, C⁷H₂), 1.8 м (2H, C³H₂); 1.9 с (3H, NHCOCH₃); 3.0 м (1H, C⁴H); 3.3 м (1H, C¹H); 3.75 с (3H, COOCH₃); 5.6 с (1H, NHAc); 6.1 м (1H, =C⁵H); 6.45 м (1H, =C⁶H).

3 б: 1.2 м (2H, C⁷H₂); 1.72 м (2H, C³H₂); 2.0 с (3H, NHCOCH₃); 2.4 м (1H, C⁴H); 2.7 м (1H, C¹H); 3.65 с (3H, COOCH₃); 5.8 (1H, NHAc); 5.9 м (1H, =C⁵H); 6.4 м (1H, =C⁶H).

Метил 2-ацетиламино-3-фенилбицикло [2.2.1]гептен-5-ил-2-карбоксилат (**4 а, б**).

4 а: 1.35 м (2H, C⁷H₂); 2.1 с (3H, NHCOCH₃); 2.65 м (1H, C⁴H); 3.5 м (1H, C¹H); 3.85 с (3H, COOCH₃); 4.0 д (1H, C³H); 5.5 с (1H, NHAc); 6.1 м (1H, =C⁵H); 6.51 м (1H, =C⁶H); 7.25—7.70 м (5H, C₆H₅).

4 б: 1.70 м (2H, C⁷H₂); 2.2 с (3H, NHCOCH₃); 2.40 м (1H, C⁴H); 3.7 д (1H, C¹H); 3.8 с (3H, COOCH₃); 4.07 м (1H, C³H); 5.6 м (1H, NHAc); 5,8 (1H, =C⁵H); 6.30 (1H, =C⁶H); 7.25—7.70 м (5H, C₆H₅).

Литература:

- [1] Анисимова Н. А., Беркова Г. А., Дейко Л. И., Поздняков В. П. Ж. Общ. Хим., 69, Вып. 9, С. 1529—1532 (1999).
- [2] Анисимова Н. А., Беркова Г. А., Дейко Л. И. Ж. Общ.Хим., 68, Вып. 7, С. 1165—1167 (1998).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ СУЛЬФИРОВАННОГО 10-КАРБОКСИМЕТИЛЕН-9-АКРИДАНОНА

Королева И. А.

аспирантка 2 года,

кафедры органической и аналитической химии,

ЮЗГУ, г. Курск, Россия,

e-mail: mvu108@gmail.com,

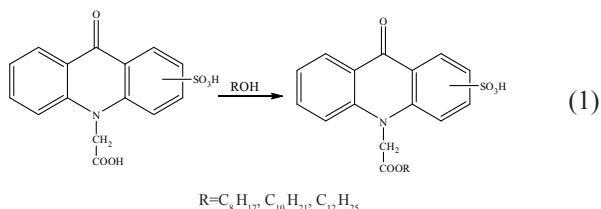
д. х. н., проф. Маркович Ю. Д.

В настоящее время акридонуксусная кислота и ее производные широко используются при производстве лекарственных препаратов [1—3]. Как сама кислота, так и ее производные обладают целым рядом фармакологических свойств (низкой токсичностью, отсутствием аллергенного, эмбриотоксического и мутагенного действия на организм), необходимых для создания хорошего индуктора эндогенного интерферона.

Поэтому представляло интерес осуществить синтез сложных эфиров сульфированного 10-карбоксиметилен-9-акриданона и изучить их

поверхностно-активные свойства.

Нами были синтезированы сложные эфиры продукта сульфирования 10-карбоксиметилена-9-акриданона по схеме (1). Чистоту полученных соединений подтверждали методом тонкослойной хроматографии. Для анализа использовали высокоэффективные пластины «Sorbfil», ПТСХ-АФ-В-УФ. В качестве элюента использовали специально подобранный состав подвижной фазы. Структуру полученных соединений подтверждали методом инфракрасной спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра типа IR-200 фирмы Nicolet (в таблетках в KBr).



В ИК-спектре полученных сложных эфиров наблюдается смещение полосы поглощения карбоксильной группы из области 1735 см⁻¹ (исходная кислота) в область 1750 см⁻¹, что свидетельствует о наличии в синтезированных соединениях сложноэфирной группы.

Дифильность полученных соединений позволяет предположить, что они будут обладать значительной поверхностной активностью. Были изучены некоторые поверхностно-активные свойства полученных соединений. Сталагмометрическим и оптическим методами определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) в водных растворах.

По экспериментальным данным для исследуемых растворов ПАВ были рассчитаны следующие параметры: работа адсорбции (А); максимальная адсорбция (Γ_∞); константа равновесия (К). Для расчета применяли графический метод с использованием уравнения Ленгмюра в линейной форме. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

Поверхностно-активные свойства сложных эфиров сульфированного 10-карбоксиметилена-9-акриданона в водных растворах.

Эфиры	ККМ, ммоль/л		Γ _∞ , моль/м ²	К	А, Дж·К
	Сталагмометрический метод	Оптический метод			
Октиловый	8,0±0,36	8,0±0,36	6,07·10 ⁻⁵	4,92	3934
Дециловый	4,0±0,20	4,0±0,20	8,58·10 ⁻⁵	3,52	3110
Додециловый	1,3±0,06	1,7±0,10	7,68·10 ⁻⁵	3,81	3300

Показано испытаниями на тест-штампах микроорганизмов что, полученные нами эфиры помимо ярко выраженных поверхностно-активных свойств обладают антимикробной активностью, что позволяет расширить сферу их возможного применения. При этом, их поверхностная активность оказывается более высокой в сравнении с большинством анионных ПАВ, таких как додецилсульфат натрия, додеканат натрия и др. [4]. В принципе изученные нами эфиры могут быть использованы как компоненты различных композиций (в том числе и моющих средств), как эмульгаторы во многих технологических процессах (полимеризации), как выравниватели в процессах крашения и др. Их применение в качестве ПАВ позволит получать высокодисперсные системы с участием биологически-активных веществ, что открывает возможность создания новых лекарственных препаратов.

Литература:

- [1] Деева У.Г., Вестник Российской Академии медицинских наук, 2, 29—34 (2004).
- [2] Рубцов М.В., Байчиков А.Г., Синтез химико фармацевтических препаратов, 192 (2001).
- [3] Машковский М.Д. Синтезы гетероциклических соединений, 4, 105 (1959).
- [4] Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.Н., Поверхностно-активные вещества: Справочник, 376, (1979).

ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С ВИНИЛХЛОРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЖЕЛЕЗА

Котлова Е. С.

аспирант 1-го года

Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

kotlena@ichem.unn.ru

член-корреспондент РАН Гришин Д. Ф.

Полиакрилонитрильные волокна относятся к числу наиболее распространенных видов промышленно освоенных карбоцепных синтетических волокон. При их получении основным компонентом является полиакрилонитрил (ПАН) высокой молекулярной массы, который в дальнейшем обеспечивает получение качественных волокон с наилучшими физико-механическими свойствами. Известно, что условия синтеза оказывают определяющее влияние на важнейшие параметры и характеристики поли-

мера, включая его микроструктуру, регулярность и молекулярно-массовые характеристики.

В ряде случаев карбонилы переходных металлов в комбинации с галогенорганическими производными способны непосредственно влиять на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров и по этой причине широко используются в качестве инициаторов-регуляторов роста цепи. В этой связи, комплексы железа различного лигандного окружения $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$, $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{PPh}_3$) представляют несомненный интерес как контролирующие агенты в процессах радикальной полимеризации акрилонитрила (АН) и его сополимеризации с винилхлоридом (ВХ).

В результате проведенных исследований нами установлено, что указанные выше металлокомплексы в сочетании с галогеналкилом (CCl_4 или этил- α -бромизобутират) иницируют полимеризацию АН при температуре 50—70°C. Так, при использовании биядерного производного $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ образуется высокомолекулярный ПАН, в то время как галогенсодержащие комплексы позволяют получать полимеры меньшей молекулярной массы. Однако в обоих случаях полидисперсность образцов остается достаточно высокой (>2.0), что объясняется рядом побочных процессов взаимодействия металлокомплекса с галогенорганическим производным на стадии иницирования. Стоит отметить, что в присутствии $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ синтез ПАН характеризуется высокой скоростью и конверсией мономера, близкой к предельной.

Одним из недостатков синтезированного гомополимера АН является его аморфность и высокая температура стеклования, из-за чего полимер с трудом поддается формованию. Однако включение других мономеров в цепь ПАН делает его более пластичными, а получаемые сополимеры легко обрабатываются и сочетают твердость и прозрачность с высокой устойчивостью к воздействию растворителей.

В присутствии системы на основе биядерного карбонильного металлокомплекса (0,125 мол.%) и CCl_4 (0,25 мол.%) изучена возможность синтеза сополимеров АН с ВХ как со случайным, так и с блочным распределением звеньев. Проведена статистическая сополимеризация АН с ВХ взятых в соотношении 40/60 масс.%, соответственно. Исследованы кинетические закономерности процесса, оценено влияние температуры (50—70°C) на состав и молекулярно-массовые характеристики образцов. Блок-сополимеры полиВХ-б-ПАН получены на основе полиВХ, выступающего в роли галогенорганического макроинициатора. Свойства и состав образующихся полимеров исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии.

Таким образом, системы на основе карбонильных комплексов железа являются эффективными инициаторами полимеризации АН и позволяют модифицировать свойства ПАН, синтезируемого в условиях радикального иницирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Аналитической целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы».

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЕТЕРОГЕННОГО ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА

Куликова В. А.

аспирантка, 3 курс, кафедра технологии нефтехимических и углехимических производств, факультет технологии органического синтеза и полимерных материалов, СПбГТИ (ТУ), СПб, Россия,
just-my-box@mail.ru
д. х. н., профессор Потехин В. М.

В последние годы большое распространение получили исследования гидроксилирования фенола на гетерогенном титан-силикалитном катализаторе TS-1. В них основное внимание уделяется продуктом окисления и практически не рассматривается кинетика процесса [1].

Эксперименты проводились в различных растворителях (метаноле, ацетоне, ацетонитриле, 1,4-диоксане), в избытке субстрата, в стеклянном реакторе типа «утка» при постоянном перемешивании реакционной смеси. Определение содержания пероксида водорода определялось йодометрическим титрованием. Определение продуктов реакции (гидрохинон, пирокатехин, бензохинон) проводилось на хроматографе Хромос ГХ-1000.

На рис. представлены кинетические кривые расходования пероксида водорода в водно-ацетоновом растворе при различной начальной концентрации H_2O_2 от времени и зависимость начальной скорости реакции (r_0) от концентрации H_2O_2 . Скорость реакции пропорциональна концентрации H_2O_2 в области $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ от 0 до $0.25 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, имеет место первый порядок по H_2O_2 . При значениях $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ свыше $0.3 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ скорость реакции не зависит от концентрации H_2O_2 , что отвечает кинетики расходования пероксида водорода по нулевому порядку [2].

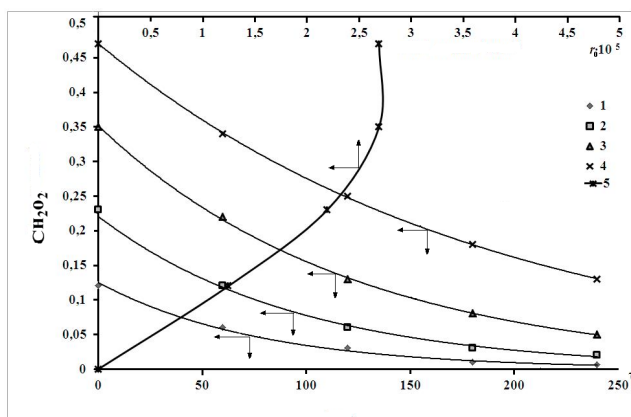
Согласно приведенным выше кинетическим зависимостям была предложена кинетическая модель Ридила-Или, которая описывается следующим уравнением:

$$r = \frac{k \cdot b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot (1 + \Sigma b_s \cdot C_s) \cdot \text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot (1 + \Sigma b_s \cdot C_s) + \Sigma b_s \cdot C_s + b_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \cdot \text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}$$

где, k — константа скорости гидроксирования на активном тетракоординированном титановом центре,

$b_{\text{H}_2\text{O}_2}$, b_s , $b_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$ — константа адсорбционного равновесия H_2O_2 , растворителя S (включая H_2O), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, соответственно,

$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$, C_s — концентрации H_2O_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, растворителя S (включая H_2O), соответственно.



Также рассматривалась кинетическая модель механизма реакции Лэнгмюра-Хиншельвуда, которая описывается следующим уравнением:

$$r = \frac{k \cdot b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot (1 + \Sigma b_s \cdot C_s) \cdot b_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \cdot \text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}{[1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot (1 + \Sigma b_s \cdot C_s) + \Sigma b_s \cdot C_s + b_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \cdot \text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}]^2}$$

Данной кинетической модели отвечает реакция минус 1 порядка, что не наблюдается в опыте. Поэтому механизм гидроксирования фенола пероксидом водорода описывает кинетическая модель Ридила-Или, при которой на активных центрах титана сорбируется H_2O_2 и растворитель, который затем взаимодействует с молекулами фенола, налетающими из объема [3].

Литература:

- [1] Bianchi D., D'Aloisio R., Bortolo R., Ricci M. Appl. Catal. A. Gen., 327, 295—299 (2007).

[2] Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики, 432 с. (1969).

[3] Hong Liu, Guanzhong Lu, Yanglong Guo, Yun Guo, Junsong Wang. Chem. Eng. J., 116, 179—186 (2006).

СИНТЕЗ СТЕАРАТА СВИНЦА В ХЛОРПАРАФИНЕ, ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА

Куляева Е. А.

студент, 6 курс,

Золотарева Е. В.

аспирант,

кафедра технологии органического и нефтехимического синтеза,
химико-технологический факультет,

ВолгГТУ, Волгоград, Россия,

coolyaeva@yandex.ru

д. х. н., проф. Зотов Ю. Л.

На сегодняшний день мировые мощности по производству стабилизаторов для ПВХ оцениваются в 700 тыс. тонн. Из них на долю свинцовых стабилизаторов приходится около 300 тыс. тонн [1], большинство которых изготавливают в пылящей форме. Учитывая большие масштабы переработки и токсичность этих добавок, разработка непылящих композиций на основе стеарата свинца является актуальной.

Для использования в жестких изделиях стабилизирующая пластифицирующая добавка должна обладать следующими свойствами:

- высокая термостабилизирующая активность;
- сниженное содержание пластификатора;
- высокая концентрация стабилизатора

Была получена добавка для применения в жестких изделиях из ПВХ в непылящей форме со сниженным содержанием пластификатора.



За основу метода получения стеарата свинца в среде хлорпарафина была взята методика [2]. Синтез стеарата свинца по этой методике имеет значительную продолжительность. С целью оптимизации процесса были проведены кинетические исследования закономерностей процесса синтеза в среде хлорпарафина при различных температурах. Также были проведены исследования влияния интенсивности перемешивания,

размера частиц оксида свинца, присутствия растворителя на скорость изменения кислотного числа реакционной массы с целью оптимизации процесса.

Для установления области протекания процесса синтез проводили при температурах от 110°C до 150°C с интервалом 20°C . В результате было установлено, что при изменении температуры на 10°C скорость реакции изменяется меньше, чем в два раза, что говорит о том, что реакция протекает не в кинетической области [3].

Были проведены исследования скорости протекания реакции при различных размерах частиц оксида свинца (диаметр частиц $2 \cdot 10^{-2}$ мм и $3,91 \cdot 10^{-2}$ мм). Установлено, что при увеличении размера частиц оксида свинца скорость процесса снижается, что говорит о том, что на скорость реакции большее влияние оказывают процессы диффузии.

Также было исследовано влияние интенсивности перемешивания на скорость изменения кислотного числа реакционной массы при одинаковой продолжительности синтеза. При увеличении интенсивности перемешивания заметно возрастает скорость процесса. Наблюдали, что после быстрого падения кислотного числа (КЧ) в течение первой минуты прохождения реакции, происходит резкое снижение скорости реакции, которое можно объяснить медленной диффузией продукта с поверхности непрореагировавшего оксида свинца.

Для подтверждения предположения о том, что процесс лимитирует стадия диффузии продукта с поверхности непрореагировавшего оксида свинца, был проведен синтез в присутствии растворителя, хорошо растворяющего продукт реакции, в качестве которого использовали толуол. В этих исследованиях реакция, до требуемого остаточного кислотного числа была завершена за 5 минут. Отгонка толуола осуществлялась в вакууме водоструйного насоса. В присутствии дополнительного растворителя скорость лимитирующей стадии процесса значительно увеличилась, что подтверждает предположения о лимитирующей стадии диффузии.

Выявленные особенности протекания реакции синтеза позволяют предположить, что синтез стеарата свинца относится к группе топохимических реакций. Обработка экспериментальных результатов с использованием уравнения Ерофеева [4] свидетельствует о возможности отнесения реакции синтеза стеарата свинца к топохимическим реакциям, в частности к гетерогенным гетерофазным химическим процессам.

Литература:

- [1] Мировое производство стабилизаторов на основе сульфата свинца. Евразийский химический рынок № 11 (47), 2008, 104—108.

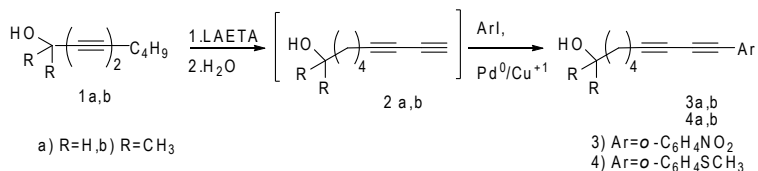
- [2] Пат. 2087460 Россия, МПК⁶ С 07/41 С 08 К 5/9 Способ получения стабилизаторов «Сингад» для полимеров и его варианты/Зотов Ю.Л., Шишкин Е.В., Но Б.И.; Заявл. 15.05.1995; Опубл. 20.08.1997.
 [3] Кутепов А.М. Общая химическая технология, 520 с (1985)
 [4] Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций, 554 с. (1972)

ТАНДЕМ РЕАКЦИЙ «ДИАЦЕТИЛЕНОВАЯ МОЛНИЯ» И РЕАКЦИЯ СОНОГАШИРЫ В СИНТЕЗЕ БУТА-1,3-ДИНИЛАРЕНОВЫХ СПИРТОВ

Куляшова А. Е.

аспирантка, 1-го года обучения курс
 Кафедра органической химии, химический факультет
 СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
 aleksandrakulyashova@gmail.com
 д. х. н., Балова И.А

Ранее нами был предложен *one pot* метод синтеза функционализированных 1-арил (гетарил)алка-1,3-диенов с использованием последовательности “диацетиленовой молнии”, как метода получения алка-1,3-диенов, и Pd/Cu-катализируемого сочетания с арил (гетарил)йодидами по протоколу Соногаширы [1]. В настоящей работе нами была исследована возможность использования этого подхода для получения *орто*-функционализированных (бута-1,3-диинил)аренов, содержащих гидроксильную группу в заместителе при тройной связи.



Для проведения последовательности реакций без выделения малоустойчивых терминальных спиртов [2] первоначально было изучено влияние условий реакции: соотношения диацетиленовый спирт: амид (LAETA) [3], концентрации амида и состава растворителя на степень конверсии интернальных в терминальные изомеры. Было установлено, что изомеризация протекает полностью в смеси растворителей ТГФ: ЭДА в соотношении 1:2 в присутствии двенадцати эквивалентов ЭДА по отношению к амиду LAETA. Терминальные диацетиленовые спирты **2**, полученные при мно-

гопозиционной прототропной изомеризации вводили в реакцию кросс-сочетания арильодидами после «гашения» ацетиленида и избытка амида лития водой. В результате эксперимента было обнаружено, что полная конверсия йодида в кросс-сочетании проходит при соотношении субстратов 1:2.5 с выходом 56—70%.

При использовании многопозиционной прототропной изомеризации, с последующим Pd/Cu-катализируемым кросс-сочетанием с арильодидами по протоколу Соногаширы, предложен новый подход к синтезу труднодоступных *орто*-функционализированных (бута-1,3-диинил)аренов, содержащих гидроксильную группу в заместителе при тройной связи. Последние являются интересными объектами для изучения электрофильной циклизации.

Литература:

- [1] Balova I. A., Sorokoumov V. N., Morozkina S. N., Vinogradova O. V., Knight D. W., Vasilevsky S. F. *Eur. J. Org. Chem.*, 882—885 (2005).
- [2] Abrams S. R., Nucciarone D. D., Steck W. F. *Canad. J. Chem.* **61**, 1073—1075 (1983)
- [3] Балова И. А., Захарова И. В., Ремизова Л. А. *ЖОрХ.*, **29**, 1732—1735. (1993)

Работа выполняется при финансовой поддержке Грантов Президента для молодых кандидатов наук (МК-504.2011.3) и Санкт-Петербургского государственного университета (12.38.14.2011).

**ПОЛУЧЕНИЕ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПАЛЛАДИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДИХЛОРОБИС
(ЦИКЛОГЕКСИЛИЗОНИТРИЛ)ПАЛЛАДИЯ (II) С N,
N-ДИЗАМЕЩЁННЫМИ ГИДРАЗИНАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ СУДЗУКИ**

Курандина Д. В.

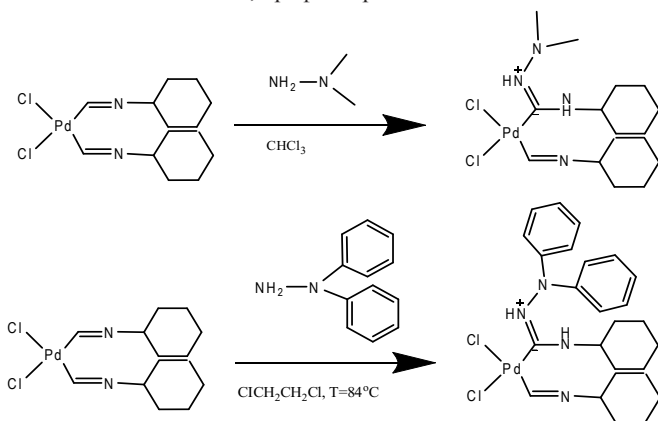
студент, II курс

Кафедра физической органической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: dashakura@gmail.com

д. х. н., проф. Боярский В. П.



При взаимодействии Pd (CgNC)₂Cl₂ с N, N-диметилгидразином и N, N-дифенилгидразином образуются диаминокарбеновые комплексы палладия по реакциям на схеме:

Полученные соединения были охарактеризованы с помощью физико-химических методов анализа: ЯМР ¹H, ИК спектроскопия, масс-спектрометрия.

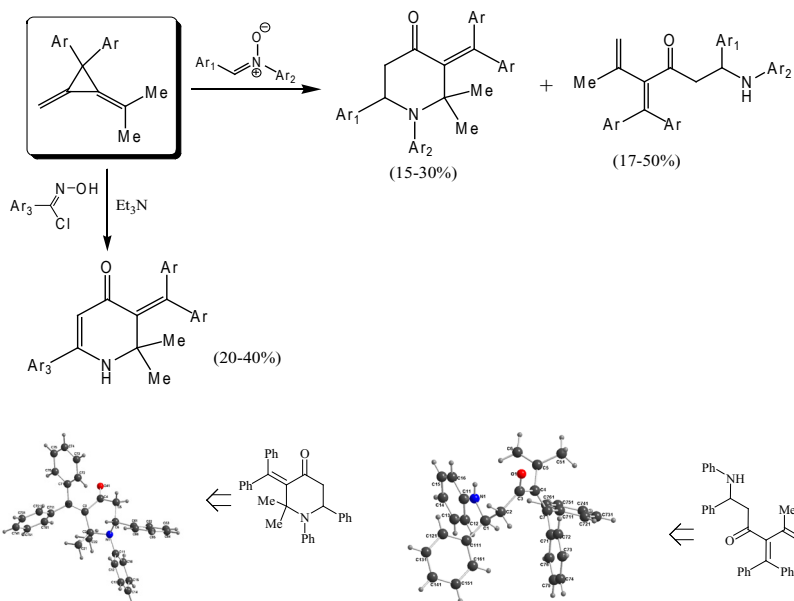
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИМЕТИЛЕНЦИКЛОПРОПАНОВ С НИТРОНАМИ И НИТРИЛОКСИДАМИ

Ларина А. Г.

аспирант, кафедра Органической химии,
Химический факультет СПбГУ,
Санкт-Петербург, Россия
e-mail: larinaspb-ru@yandex.ru

Научный руководитель: к. х. н., ст. н. сотр. Степаков А. В.

Изучено взаимодействие неактивированных диметенциклопропанов с N, C-диарилнитронами и нитрилоксидами. В докладе обсуждаются пути образования продуктов реакций. Строение ключевых продуктов дополнительно подтверждено данными РСА.



СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР ДЛЯ ИММУНОДИАГНОСТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДОМ ДИСПЕРСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Лобанова Н. А., Лобанов А. Н.

Аспирант, второй год обучения

Химия и технология высокомолекулярных соединений, факультет биотехнологии
и органического синтеза, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия

nadezdalobanova@rambler.ru

д. х. н., проф. Прокопов Н. И.

Проведен синтез полистирольных, полиглицидилметакрилатных и полихлорэтилметакрилатных суспензий в различных дисперсионных средах. Определено, что с увеличением параметра растворимости дисперсионной среды распределение частиц по размерам становилось уже, и размер микросфер уменьшался [1].

Исследовано влияние природы мономера на свойства образующихся частиц. Установлено, что при приближении значения параметра растворимости мономера к параметру растворимости дисперсионной среды, размер полимерных микросфер увеличивался, и распределение частиц по размерам становилось шире.

Изучено влияние концентрации хлорэтилметакрилата на коллоидно-химические свойства полимерных суспензий [2]. При увеличении концентрации мономера в системе, размер частиц увеличивался, и распределение частиц по размерам становилось шире, из-за увеличения разницы между начальными и конечными значениями параметров растворимости дисперсионной среды.

Получены окрашенные полимерные суспензии. Частицы, окрашенные в процессе дисперсионной полимеризации, характеризовались большим размером микросфер и широким распределением частиц по размерам. Использование альтернативного метода окрашивания готовых частиц в растворе красителя в ацетоне позволило получить окрашенные микросферы без изменения характеристик исходных суспензий.

Проведен сравнительный анализ гидрофильно-гидрофобных свойств полученных полимерных суспензий. Частицы, полученные методом дисперсионной полимеризации, проявляют менее гидрофильные свойства, в отличие от частиц, полученных методом безэмульгаторной полимеризации. Применение красителя увеличивает гидрофобность полимерных микросфер.

Литература

[1] В. Е. Храмовичев, Синтез полимерных суспензий для иммунодиагностических

- исследований, Дипломная работа, МИТХТ, М., (2000)
- [2] Synthesis of uniform, fluorescent poly (glycidyl methacrylate) based particles and their characterization by confocal laser scanning microscopy, Begum Elmasa, Murvet Tuncelb, Gamze Yařınc, Serap řenela and Ali Tuncel Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 269 (2005)

СИНТЕЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОКСАЗОЛОВ И БЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНИЛОКСИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

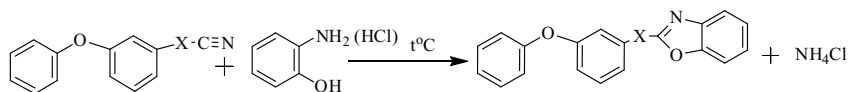
Лобасенко В. С., Корчагина Т. К.

апирантка, 3 г. обучения
кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза»,
химико-технологический факультет,
ВолгГТУ, г. Волгоград, Россия
e-mail: viktori_2008@bk.ru
д. х. н., профессор Попов Ю. В.

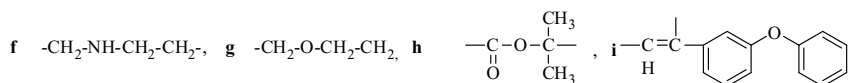
При использовании таких производных дифенилоксида как хлорангидрид 3-феноксibenзойной кислоты, 3-феноксibenзальдегид, 3-феноксifenилметилкетон, 3-феноксibenзилхлорид, 3-феноксibenзиловый спирт и 3-феноксibenзиламин были синтезированы 3-феноксibenзоилацетонитрил, 3- (3-феноксifenил)акрилонитрил, 3- (3-феноксifenил)-2-бутенонитрил, 3- (3-феноксifenил)пропионитрил, 3- (3-феноксibenзиламино)пропионитрил, 3- (3-феноксifenилметокси)-пропионитрил, 3-феноксifenилацетонитрил и 2-метил-2- (3-феноксibenзоат)пропионитрил. [1—3]

Синтезированные нитрилы, кроме самостоятельного значения, представляют значительный интерес как реакционноспособные синтоны при получении бензоксазолов и бензимидазолов, содержащих дифенилоксидный фрагмент.

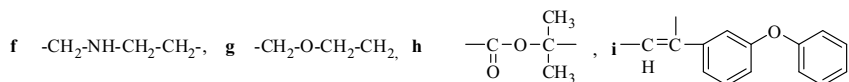
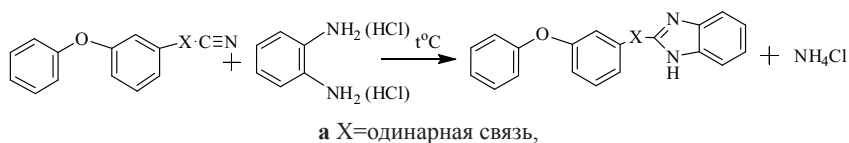
Нагреванием гидрохлорида *o*-аминофенола с нитрилами, содержащими дифенилоксидный фрагмент (**1a-i**), в запаянной стеклянной трубке получены 2- (3-феноксifenилзамещенные)бензоксазолы (**2a-i**) с выходом 32—80%:



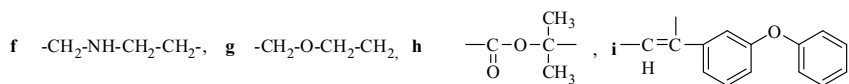
а X=одинарная связь,



Нагреванием гидрохлорида *o*-фенилендиамина с нитрилами, содержащими дифенилоксидный фрагмент (**1a-i**), в запаянной стеклянной трубке получены 2-(3-феноксифенилзамещенные)бензимидазолы (**3a-i**) с выходом 40—86%:



При взаимодействии дициандиамида с нитрилами, содержащими 3-феноксифенильный фрагмент (**1a-i**), в присутствии едкого кали образуются 2-(3-феноксифенилзамещенные)-4,6-диамино-*симм*-триазины (**4a-i**) с выходом 63—90%:



Литература:

- [1] Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Камалетдинова В. С. Патент 2366647 РФ, 2009.
- [2] Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Камалетдинова В. С. Патент 2398762 РФ, 2010.
- [3] Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Камалетдинова В. С. Ж. Общ. Хим., **80**, 614—618 (2010).

НОВЫЕ АМИНОМЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ

Лумпов А. Е.

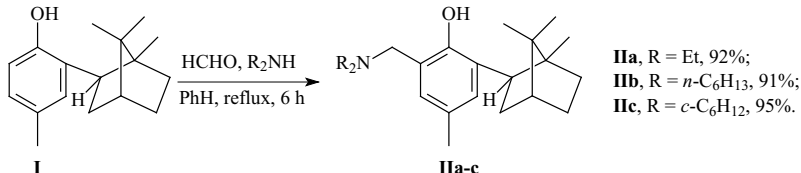
магистрант, II курс

кафедра органической химии, химико-биологический факультет,
Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия,
chukicheva-iy@chemi.komisc.ru
к. х. н., доцент Чукичева И. Ю.

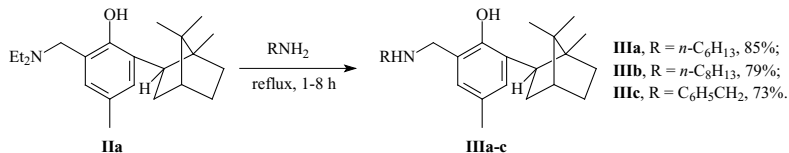
Производные фенолов, содержащие аминогруппы, помимо антиоксидантной активности также могут быть эффективны в предотвращении или замедлении развития целого ряда опасных заболеваний, включая вирусные инфекции. Также некоторые аминометильные производные на основе фенолов проявляют инсектицидную и репеллентную активности [1].

В данной работе представлены способы получения новых аминометильных производных 2-изоборнил-4-метилфенола (**I**).

Третичные амины (**IIa-c**) получены с высокими выходами по реакции Манниха с использованием в качестве аминного компонента диэтиламина, дигексиламина и дициклогексиламина:

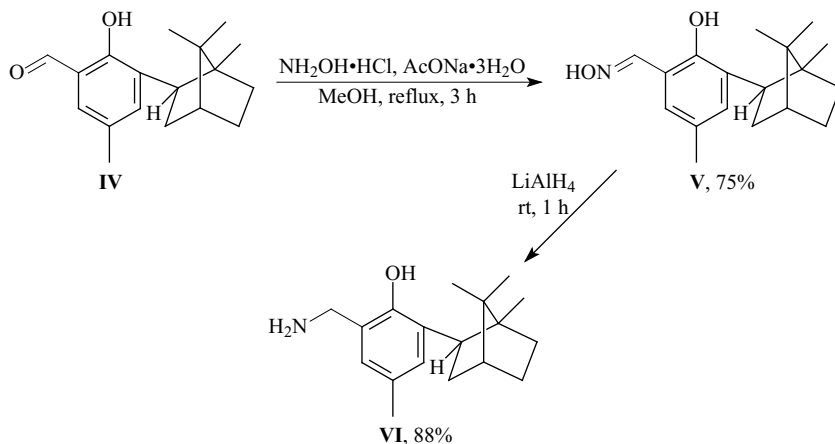


Синтез вторичных аминометильных производных (**IIIa-c**) осуществляли по реакции переаминирования третичного аминометильного производного (**IIa**), имеющего легко уходящую диэтиламиногруппу, с использованием высококипящих первичных аминов:



Первичный амин (**VI**) синтезировали исходя из полученного ранее формильного производного (**IV**) [2]: на первой стадии синтезирован оксим (**V**),

который далее был восстановлен:



Строение всех впервые синтезированных соединений подтверждено с привлечением методов ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, использование простых реакций, таких как аминотилирование, переаминирование, синтез азотистых производных и их восстановление позволяет получать аминотильные производные терпенофенолов с различной степенью замещения при атоме азота, а мягкость условий этих реакций обеспечивает сохранность фенольного и терпенового фрагментов.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые по программе ОХНМ — 09 «Медицинская и биомолекулярная химия»).

Литература:

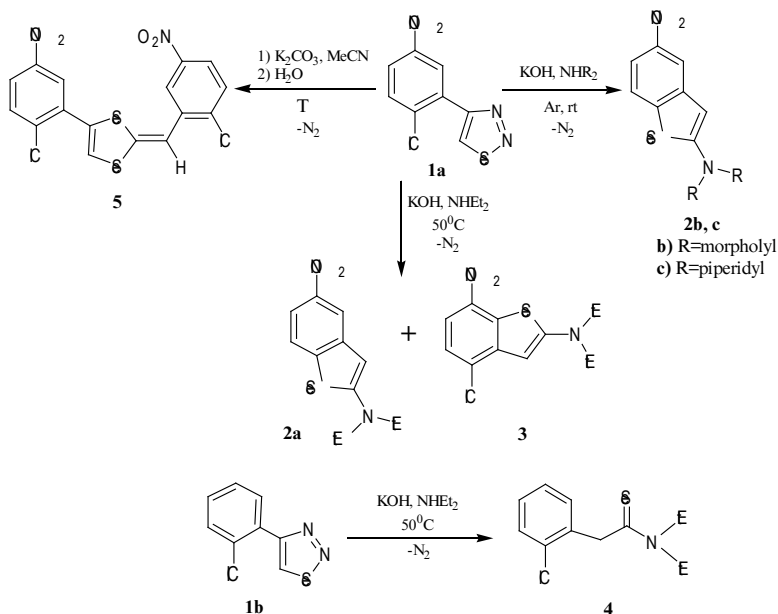
- [1] M. Tramontini, L. Angiolini. Mannich bases: chemistry and uses. CRC Press. 289 (1994).
- [2] Е. В. Буравлев, И. Ю. Чукичева, Ф. М. Долгушин, А. В. Кучин. *ЖОрХ*, **46**, 660 (2010).

4- (2-ГАЛОГЕНАРИЛ)-1,2,3-СЕЛЕНАДИАЗОЛЫ КАК ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ 2-АМИНОБЕНЗОСЕЛЕНОФЕНОВ

Ляпунова А. Г.

Аспирантка 1-го года обучения,
кафедра органической химии, химическое отделение,
СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия
fosfinomicin@mail.ru
руководитель д. х. н., проф. Петров М. Л.

На основе разложения под действием основания 4- (2-хлор-5-нитрофенил)-1,2,3-селенадиазола **1a** и последующей нуклеофильной *unso*-циклизации в избытке амина показана возможность получения 2-диалкиламинобензоселенофенов **2**. При проведении реакции в условиях нагревания в присутствии кислорода воздуха основным продуктом становится 2-аминобензоселенофен **3** как результат S_H -нуклеофильной циклизации. В случае отсутствия активирующего влияния NO_2 -группы у 4- (2-хлорфенил)-1,2,3-селенадиазола **1b** в таких же условиях основным продуктом реакции является селенамид **4** [1].



Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0160 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРОНОВ К МЕТИЛОВОМУ ЭФИРУ 2-БЕНЗИЛИДЕНЦИКЛОПРОПАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Малинина Ю. В.

студентка, 2 курс

Tran Quang Tung

аспирант, 3 курс

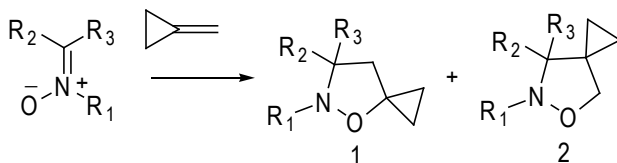
кафедра органической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

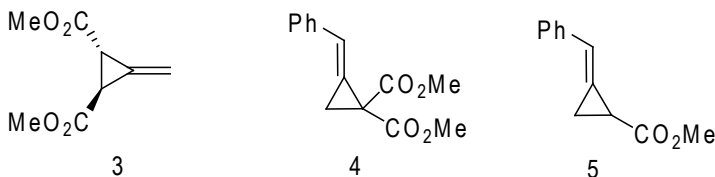
quangtung1209@yahoo.com

д. х. н., проф. Молчанов А. П.

Известно, что 1,3-диполярное циклоприсоединение нитронов к метиленциклопропану протекает, в основном, с образованием смеси двух региоизомерных 5-спироциклопропан- **1** и 4-спироциклопропан изоксазолидинов **2**. Соотношение региоизомеров зависит от природы заместителей как в нитроне, так и в метиленциклопропане [1].



Ранее нами показано, что С-арил как и С-амидо нитроны при взаимодействии с 3-метиленциклопропан-1,2-дикарбоксилатами (эфирами кислоты Фейста) **3** или 2-бензилиденциклопропан-1,1-дикарбоксилатами **4** образуют только 4-спироциклопропан изоксазолидины [2—4].



В данной работе установлено, что при кипении С-арил как и С-амидо нитронов **6** с метиловым эфиром 2-бензилиденциклопропанкарбоновой кислоты **5**, в толуоле образуются только 4-спироциклопропан изокосолидины в виде двух диастереомеров **7** и **8**. Региоселективность циклоприсоединения установлена на основании спектров ПМР реакционных смесей. Стереохимия продуктов была установлена с помощью NOESY¹H спектров для соединений **7 б**, **8 б** и **7 г**. В NOESY¹H спектрах соединений **7 б** и **7 г** наблюдается взаимодействие циклопропанового протона H₁ с протоном H₂, а взаимодействие циклопропанового протона H₁ с протоном H₃ наблюдается в спектрах соединений **8 б**.

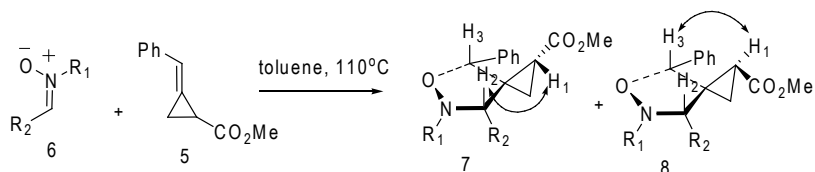


Таблица 1

6	R ¹	R ²	Время нагреваия	7: 8	Выход (%)
6 а	Ph	Ph	18 ч	50: 50	63
6 б	Ph	4-ClC ₆ H ₄	14 ч	50: 50	56
6 в	Me	Ph	69 ч	100: 00	19
6 г	Me	4-ClC ₆ H ₄	60 ч	100: 00	32
6 д	Ph	PhNHC (O)	70 мин	80: 20	81
6 е	4-MeC ₆ H ₃	PhNHC (O)	70 мин	80: 20	83
6 ж	4-MeC ₆ H ₃	4-MeOC ₆ H ₃ NHC (O)	70 мин	80: 20	85
6 з	Me	PhNHC (O)	9 ч	80: 20	61

Из таблицы 1 видно, что С-амидо нитроны (**6 д-6з**) обладают большей реакционной способностью, чем С-арил нитроны (**6 а-6 г**). N-алкил нитроны (**6 в**, **6 г**, **6з**) медленее циклоприсоединяют, чем N-арил нитроны.

Литература:

- [1] Goti A., Cordero F. M., Brandi A., *Topics in Curr. Chem.*, **178**, 1, (1996).
- [2] Diev V. V., Tran Q. T., Molchanov A. P., *Eur. J. Org. Chem.*, 525, (2009).
- [3] Молчанов А. П., Тран Q. Т., Костиков Р. Р., *Ж. Орг. Хим.*, **47**, 2, 277, (2011).
- [4] Tran Q. T., Diev V. V., Molchanov A. P., *Tetrahedron*, **67**, 2391, (2011).

СУЛЬФИРОВАНИЕ 10-КАРБОКСИМЕТИЛЕН-9-АКРИДАНОНА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ НАГРЕВЕ И В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Маркович В. Ю.

аспирант 2 года

кафедры органической и аналитической химии,

ЮЗГУ, г. Курск, Россия,

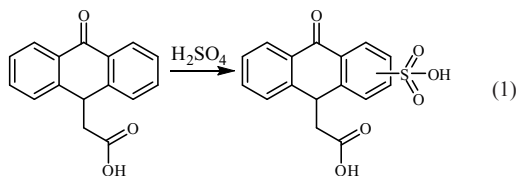
e-mail: mvu108@gmail.com,

д. х. н., проф. Маркович Ю. Д.

В ряду индукторов эндогенного интерферона, представляющих собой новый класс противовирусных, противоопухолевых и иммуномодулирующих препаратов, 10-карбоксиметил-9-акриданон (акридонуксусная кислота) является одним из наиболее эффективных соединений [1]. Поэтому изучение его производных представляет практический интерес.

Нами осуществлено сульфирование 10-карбоксиметил-9-акриданона при термическом нагреве, а также в условиях микроволнового излучения (МВИ) мощностью 400 Вт, с использованием системы MARS (Microwave Acceleration Reaction System) фирмы CEM Corporation.

Можно ожидать, что, по аналогии с процессом сульфирования акридона [2,3], сульфирование 10-карбоксиметил-9-акриданона в среде концентрированной серной кислоты будет протекать по схеме:



Проведено сульфирование 10-карбоксиметил-9-акриданона концентрированной (93,4±0,5%) серной кислотой, при мольном соотношении исходных реагентов 10-карбоксиметил-9-акриданон: концентрированная серная кислота 1: 10 и при различных температурных режимах.

Сульфирование при 140 °С протекает за 7 часов, продукт реакции, выделяемый при этом, по данным ИК-спектроскопии и ТСХ, идентичен продукту, полученному в олеуме. Повышение температуры реакционной массы до 150, а затем до 160 °С сопровождалось сокращением продолжительности процесса до 4-х и 2-х часов соответственно. Но при этом полученные продукты приобретали все более выраженный оранжевый оттенок. Выходы

продукта составляли 58—62%. Дальнейшее повышение температуры реакционной массы сопровождалось деструкцией исходного соединения.

В условиях МВИ процесс сульфирования был проведен при тех же температурных режимах, а время их протекания сократилось до 240 мин, 130 мин, 55 мин при 140 °С, 150 °С и 160 °С, соответственно. ИК-спектр выделенных продуктов идентичны спектрам сульфопроизводных 10-карбоксиметилен-9-акриданона, полученных в олеуме и серной кислоте.

Методом количественной ТСХ с денситометрией по разработанной нами методике [4] были определены константы скорости реакций при различных температурах и рассчитаны энергии активации процессов, составившие 121 кДж/моль при термическом нагреве и 118 кДж/моль в условиях МВИ (см. таблицу 1).

Таблица 1

Кинетические характеристики процессов сульфирования в условиях термического нагрева и МВИ

Условия	Термический нагрев			МВИ		
$t, ^\circ\text{C}$	140	150	160	140	150	160
$k, \cdot 10^{-5}$	3,26±0,16	7,3±0,36	16,47±0,82	9,14±0,46	20,25±1,10	44,98±2,25
Продолжительность процесса	420	240	120	240	130	55
Выход, %	58	59	62	60	76	80

Как видно из приведенных выше данных в изученных процессах имеет место микроволновый эффект, который способствует более быстрому протеканию процесса сульфирования 10-карбоксиметилен-9-акриданона.

Микробиологические исследования показали наличие бактерицидной активности полученного соединения по отношению к тест-штаммам микроорганизмов.

Литература:

- [1] Ешров, Ф. И.: Циклоферон 12,5% для инъекции: итоги и перспективы. Санкт-Петербург, 119 (1999).
- [2] Маркович, Ю. Д., Пелевин, Н. А., Акимова, Н. С., Климова, Л. Г., Кудрявцева, Т. Н., Мухачева, Е. С., Губина, Т. И. Известие КурскГТУ, 1 (18), 35—39 (2007).
- [3] Маркович, Ю. Д., Кудрявцева, Т. Н., Чевычелов, С. В., Маркович Д. Ю., Пелевин Н. А., Известие КурскГТУ, 2, 38—40 (2005).
- [4] Маркович Ю. Д., Кудрявцева, Т. Н., Пелевин Н. А., Лоторев Д. С., Заводская лаборатория, 4, 7—10 (2008).

ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ РЕКТИФИКАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОНА В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧИ

Мартыненко Е. А.

студент, 5 курс

кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза»

СамГТУ, Самара, Россия

eva_and_geniya@mail.ru

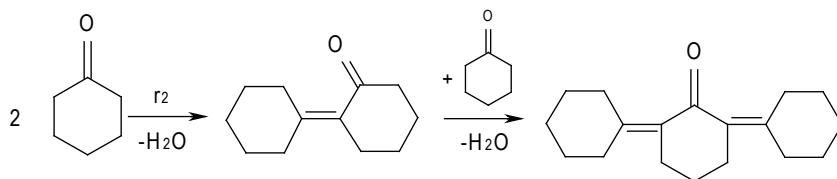
к. х. н., доцент Глазко И. Л.

Известно, что качество товарного капролактама, полученного из циклогексана по окислительной схеме через циклогексанон, зависит от качества последнего. Основными примесями циклогексанона, снижающими качество капролактама, являются продукты, содержащие эфирные, альдегидные группы, непредельные и высокомолекулярные соединения. Они образуются на стадии окисления и, оставаясь в виде примесей при ректификации в циклогексаноне, продолжают участвовать в различных вторичных реакциях, повышают перманганатный индекс (ПИ) целевых продуктов, снижая качество и увеличивая потери.

Из-за постоянного возрастания требований, предъявляемых к качеству капролактама, очистке сырья и промежуточных продуктов, в первую очередь циклогексанона, уделяется огромное внимание.

Для очистки циклогексанона от примесей, во флегму колонн выделения товарного продукта вводят водный раствор щелочи (КОН 25—30%), который способствует гидролизу сложных эфиров, тем самым снижая перманганатный индекс.

Однако при этом резко увеличивается количество продуктов конденсации циклогексанона (масла-X), что приводит к увеличению его потерь.



Поэтому актуальным является выявление закономерностей протекания конкурирующих реакций в присутствии щелочи при высоких температурах с целью оптимизации стадии ректификации циклогексанона, повышения его качества.

Для этого необходимо изучить кинетику основных реакций — гидролиза сложных эфиров и конденсации циклогексанона и подобрать режимы, при которых уменьшаются примеси, содержащиеся в циклогексаноне, без образования новых, то есть режимы, при которых соблюдается соотношение:

$$r_1 > r_2,$$

где r_1 — скорость реакции гидролиза (1), r_2 — скорость реакции конденсации (2).

Исследования показали возможность проведения омыления в гомогенных условиях, что может сильно интенсифицировать процесс омыления, а следовательно, позволит более эффективно удалить примеси из циклогексанона.

Кинетику изучали по начальным скоростям методом изоляции в условиях, приближенных к реальным, на модельных системах. В итоге были получены основные кинетические характеристики для изучаемых реакций (порядки реакций по компонентам, наблюдаемые константы скорости в изученных температурных интервалах, энергии активации).

Полученные кинетические уравнения были использованы для оценки оптимальных параметров ведения процесса — количества подаваемой щелочи и времени, необходимого для достижения максимального гидролиза сложных эфиров при минимальном выходе продуктов конденсации циклогексанона.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕТИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА HYSYS

Марченко Д. А.

студент, 6 курс

Кафедра технологии органического и нефтехимического синтеза,

химико-технологический факультет,

ВолгГТУ, Волгоград, Россия

darja2201@mail.ru

к. х. н., доцент Шишкин Е. В.

Известно, что **N-метилциклогексиламин (N-МЦГА)** применяется в качестве компонента антидетонационных присадок к моторным топливам, а также его используют как промежуточное вещество при синтезе лекар-

ственного препарата «Бромгексин», как ингибитор атмосферной коррозии и компонент антикоррозионных присадок к топливам и маслам, как компонент антикоррозионных покрытий металлических изделий.

Ранее N-МЦГА получали алкилированием циклогексиламина (ЦГА) метанолом в жидкой фазе с использованием катализаторов: солей редкоземельных металлов. Данный способ обладает рядом существенных недостатков: применение дорогостоящих катализаторов и проведение процесса при высоких значениях давления и температуры.

На кафедре ТОНС разработан новый способ получения N-МЦГА, который заключается в метилировании ЦГА в газовой фазе при атмосферном давлении при температуре 160—200 °С на медьсодержащем катализаторе НТК-4. Также были разработаны химическая и кинетическая схемы процесса для дальнейшего моделирования.

Целью данного исследования является моделирование гетерогенно-каталитического процесса алкилирования ЦГА метанолом в газовой фазе на катализаторе НТК-4 с помощью программного комплекса HYSYS. Для этого был смоделирован процесс по экспериментальным данным, а также проведено моделирование лабораторного реактора и рассчитан промышленный изотермический, адиабатический и политропический реактора.

Вначале было проведено моделирование процесса в условиях эксперимента при температуре 160°С и мольном соотношении реагентов ЦГА: Метанол: Водород = 1:2:3. Было выяснено, что изменение мольного потока и выход N-МЦГА совпадают, а изменение мольного потока и выход дициклогексиламина (ДЦГА) отличаются в 2 раза в соответствии со стехиометрией.

Следующим этапом нами было проведено моделирование лабораторного реактора в тех же условиях эксперимента. В результате получены зависимости изменения мольных потоков ЦГА, ДЦГА и N-МЦГА в зависимости от количества катализатора.

Далее был произведён расчет промышленных реакторов с годовой производительностью 10000 т/год ЦГА, конверсией ЦГА не менее 98 % при температуре 160°С и мольном соотношении реагентов ЦГА: Метанол: Водород = 1:2:3. Расчет показал, что для обеспечения заданной производительности и конверсии необходимо загрузить в реактор 754 м³ катализатора, что соответствует количеству катализатора, помещенного в 50000 трубок диаметром 8 см и длиной 3 м.

Затем мы рассчитали изотермический реактор для следующего мольного соотношения реагентов ЦГА: Метанол: Водород: Аммиак = 1:2:2:1. Результаты расчета свидетельствуют о том, что для обеспечения заданной

производительности и конверсии следует загрузить в реактор 226 м³ катализатора, что соответствует 15000 труб, заполненных катализатором, что в 3,33 раза меньше, чем в предыдущем расчете.

Следующим этапом был расчет количества катализатора, обеспечивающего заданную производительность в адиабатических условиях. Результаты расчета показали, что конверсия не менее 98 % может быть обеспечена на катализаторе объемом 10 м³, что в 23 раза меньше по сравнению с изотермическими условиями. При этом изменение температуры по слою катализатора составило 84°C, т. е. возросло со 160 до 244°C. Такой температурный режим недопустим для данного процесса из-за неизбежного снижения селективности процесса, а, значит, наиболее подходящей конструкцией является политропический реактор, обеспечивающий эффективный теплосъем за счет подачи хладагента в межтрубное пространство.

Расчет политропического реактора с использованием в качестве хладагента высокотемпературного органического теплоносителя, типа термолан, и температурой хладагента на входе в реактор, равной 155°C, показал, что для обеспечения заданной производительности необходимо загрузить 158 м³ катализатора, что соответствует 10500 трубок диаметром 8 см и длиной 3 м. При этом температура по слою катализатора возрастает со 160 до 167°C, что вполне допустимо по требованиям селективности.

В результате проделанной работы на основании кинетической модели проведено моделирование процесса, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными. Также проведено моделирование лабораторного реактора и расчет промышленного изотермического, адиабатического и политропического реакторов.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АЗОЛОХИНАЗОЛИНОВ НА ОСНОВЕ ИЛИДЕНЦИКЛОГЕКСАНОНОВ И АМИНОАЗОЛОВ

Матвеева А. А.

аспирантка I года обучения

кафедра органической и биорганической химии

СГУ им. Н. Г. Чернышевского, Институт химии, Саратов, Россия

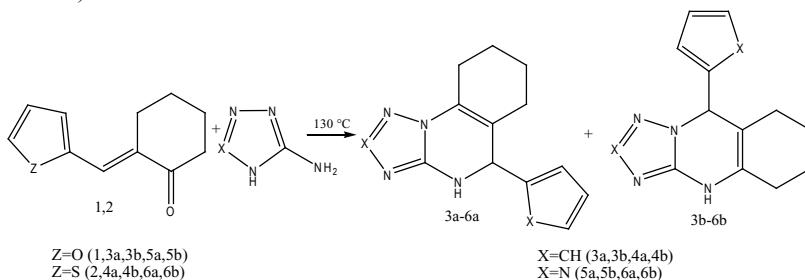
annamatveeva2008@ya.ru

д. х. н., проф., Кривенько А. П.

Реакции α , β -непредельных кетонов с азотсодержащими реагентами широко используются для построения гетероциклических систем, в том числе и практически значимых [1].

С целью синтеза соединений, сочетающих в своей структуре фармакофорные фрагменты и группы (три-, тетразол, фурил, тиенил) и выявления регионаправленности реакций нами изучено взаимодействие фурфуриден (тиенилиден)циклогексанонов 1,2 с аминоазолами (3-амино-1,2,4-триазол, 5-амино-1,2,3,4-тетразол).

Реакции (сплавление эквимольных соотношений реагентов) имеют общий характер и приводят к образованию частично гидрированных фурил (тиенил)замещенных триазоло- и тетразолохиназолинов (суммарный выход 73—87%), аннелированных по ребру «а» (3а-6а) и по ребру «b» (3b-6b), как результат первичной атаки NH₂-группы реагентов по карбонильному атому углерода субстрата (региоизомеры b), либо как сопряженное 1,4-присоединение по C=C—C=O связи (региоизомеры a) с последующей азациклизацией. И лишь при взаимодействии фурфуриденциклогексана 1 с 5-амино-1,2,3,4-тетразолом реакция протекает региоселективно с подавляющим преимуществом одного из изомеров (предположительно типа «a»).



Согласно ранее полученным нами данным для родственно построенных систем [2], ключевыми для определения изомерной принадлежности являются положения сигналов H⁵, H⁹, NH-протонов в спектрах ЯМР¹Н, которые проявляются в виде синглетов в области 5.80—6.31 (H⁵), 9.03—9.67 м. д. (NH) для изомеров «а» и при 5.93—6.52 (H⁹), 10.22—10.43 м. д. (NH) для типа «b».

В ЯМР¹Н спектре смеси изомерных азолохиназолинов «а» и «b» присутствуют сигналы H⁵, H⁹ протонов, два сигнала NH протонов, положение последних зависит от типа дигидропиримидинового фрагмента. Угловое сочленение колец «а» отражается в более высокопольном положении NH-протона по сравнению с линейно-сочлененными аналогами «b».

Разделение образующихся изомерных форм является предметом дальнейших исследований.

Наличие в полученных три- и тетразолахиназолинах нескольких реакционных центров и лабильного дигидропиримидинового цикла открывают возможности их модификации.

Литература

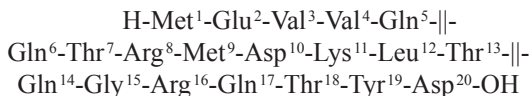
- [1] Chebanov V.A., Desenko S.M., Gurley T.W. Azaheterocycles Based on α , β -Unsaturated Carbonyls Springer Verlag Berlin Heidelberg. 210. (2008).
- [2] Кривенько А. П., Фомина Ю. А., Варшоломидзе И. Э. Спектральные характеристики диеноновых производных циклогексана, гексагидроиндазолов и триазолохиназолинов. В кн. Определение строения карбо- и гетероциклических соединений спектральными методами. Саратов: ИЦ «НАУКА». 284. (2010).

Синтез фрагмента PB1 (111—130) РНК-полимеразы вируса гриппа А.

Матусевич О. В., Глуздилов И. А.

аспирант, III год обучения
кафедра Химии Природных Соединений, Химический факультет
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
sevillanas@yandex.ru
д. х. н., проф. Титов М. И.

Данная работа посвящена синтезу фрагмента 111—130 субъединицы PB1 РНК-полимеразы вируса гриппа А — штамма Гонконгского изолята, родоначальника вспышки птичьего гриппа в мире. Потенциальное биологическое действие данного пептида основано на конкурентном ингибировании образования комплекса вирусной РНК-полимеразы, состоящей из трех субъединиц — PB1, PB2 и PA [1]. **Выбор конкретного пептида из аминокислотной последовательности белка PB1 был осуществлен сотрудниками НИИ Гриппа РАМН (Санкт-Петербург) на основании данных о третичной структуре комплекса и экспериментов in silico по симуляции молекулярной динамики. Аминокислотная последовательность целевого соединения представлена ниже, знаком “||” обозначены фрагменты для конвергентного синтеза:**



Синтез проводили твердофазным методом на 2-Cl-третилхлоридной смоле по Fmoc-/t-Bu стратегии с использованием как стандартных методик последовательного наращивания цепи, так и конвергентного подхода [2].

В качестве конденсирующих реагентов использовали *N*, *N*'-диизопропилкарбодиимид (DIC), 1-гидрокси-бензотриазол (HOBT) и 1-гидрокси-7-аза-бензотриазол (HOAt), реакции проводили в диметилформамиде (DMF). В реакциях последовательного наращивания пептидной цепи использовали 2х-5-кратные избытки защищенных аминокислот, продолжительность реакций варьировали от 1 до 48 часов, а полноту их протекания оценивали с помощью теста Кайзера на свободные аминокруппы.

Представлялось интересным сравнение описанных выше подходов в синтезе целевого пептида, поскольку каждый из них имеет свои преимущества и недостатки.

Синтез PBI (111—130) последовательным наращиванием пептидной цепи в указанных условиях не был успешным: проблемы в синтезе были отмечены при попытке провести реакцию с защищенным остатком глутамина в положении 6. Реакцию не удалось провести как при увеличении времени ее протекания до 7 суток, так и при замене HOBT на HOAt. Хроматограмма полученной после финального деблокирования смеси продуктов содержала два пика, отвечающие, по данным масс-спектрометрии, пептидам 6—20 и 7—20 соответственно.

Описанные выше сложности могут быть связаны, в том числе, с недостаточной доступностью реакционного центра пептидил-полимера, а также с агрегацией пептидных цепей [2]. Возникновение такого рода проблем, на наш взгляд, в значительной степени зависит от конкретной аминокислотной последовательности.

Использование конвергентного подхода позволило получить целевое соединение, соответствующие данные приведены в таблице:

Как было показано, конденсацию фрагментов 6—13 и 14—20 целесообразно проводить с использованием HOAt, поскольку это значительно сокращает время протекания реакции. Аналогичный во временном отношении результат можно также получить, значительно увеличивая кратность избытка карбоксильной компоненты при использовании HOBT, однако в конкретном случае это экономически нецелесообразно.

Таблица

конденсации фрагментов	избыток карбоксильной компоненты	реагент	время реакции, ч
(6—13)+ (14—20)	2.9	HOBT	235
	2.9	HOAt	163
(1—5)+ (6—20)	3	HOAt	336

Конвергентный подход в синтезе РВ1 (111—130) является более предпочтительным также потому, что позволяет упростить процедуру очистки конечного продукта в условиях обращеннофазной ВЭЖХ.

После очистки целевого соединения методом препаративной обращеннофазной ВЭЖХ его чистота, по данным аналитической ВЭЖХ, составила не менее 95%. Пик молекулярного иона в масс-спектре MALDI-TOF соответствовал расчетному.

В настоящее время на базе НИИ Гриппа РАМН данный пептид проходит биологические испытания.

Литература

- [1] Ghanem A., Mayer D., Chase G., Tegge W.F., Ronald K.G., García-Sastre A., Schwemmler M., *Journal of virology*, **81** (14), 7801—7804 (2007)
 [2] Chan W.C., White P.D., *Fmoc solid phase peptide synthesis*, Oxford University press (2004)

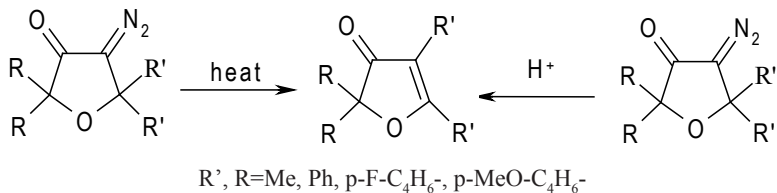
ТЕРМИЧЕСКОЕ И КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ α -ДИАЗОКЕТОНОВ РЯДА ТЕТРАГИДРОФУРАНА

Медведев Ю. Ю., Мороз П. Н., Родина Л. Л.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия
 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26

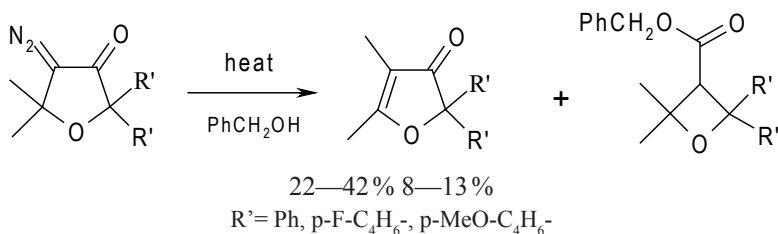
Характерной реакцией α -дiazокарбонильных соединений является перегруппировка Вольфа, широко используемая в тонком органическом синтезе. Оптимальные условия ее проведения — фотолитические. Это было продемонстрировано и на примере diaзокетонов ряда тетрагидрофурана. Однако термические превращения этих соединений систематически не исследовались.

Нами были изучены превращения серии diaзофуранидонов в условиях термоллиза и кислотного катализа. При этом было установлено, что оба варианта разложения приводят к одному и тому же продукту реакции — α , β -непрелдельному кетону:



Причем термическое деазотирование преимущественно дает продукт 1,2-алкильного или арильного сдвига, а кислотное разложение под действием трифторуксусной кислоты проходит практически с количественными выходами.

Известно, что при фотолизе перегруппировка Вольфа протекает через реакционноспособные интермедиаты — кетокарбены и кетены. Для их идентификации в условиях термоллиза (160°С) мы проводили его в присутствии бензилового спирта. При этом, наряду с продуктом алкильного сдвига, было выявлено наличие в реакционной смеси бензилового эфира соответствующей оксетанкарбоновой кислоты, что подтверждает образование кетенов:



Таким образом, кислотное разложение диазофуранидонов, протекающее только в одном направлении, может служить эффективным способом синтеза соответствующих α , β -непредельных кетонов.

РЕАКЦИЯ МАННИХА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ 3-АЗАБИЦИКЛО [3.3.1] НОНАНОВ НА ОСНОВЕ 6,8-ДИНИТРО-3,4-ДИГИДРОХИНОЛИН-2-ОНА

Медведева А. Ю.

аспирант, курс 3

Кафедра органической и биологической химии, факультет естественных наук, физической культуры и туризма

ТГПУ им. Л. Н. Толстого, Тула, Россия

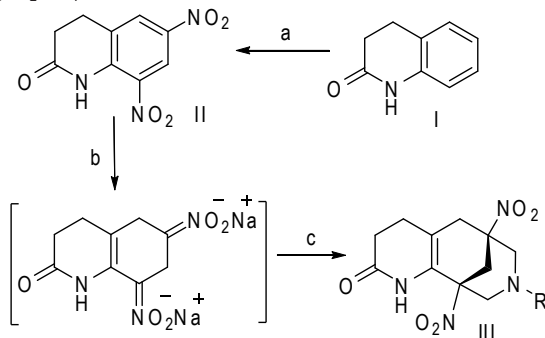
AnGladysheva@gmail.com

д. х. н., проф. Атрощенко Ю. М.

Одним из перспективных классов химических веществ являются 3-азабипцикло [3.3.1]нонаны, среди производных которых найдены эффективные фармакологически активные вещества, используемые при лечении сердечнососудистых и желудочно-кишечных заболеваний, а также в качестве

нейротропных и психотропных средств [1, 2].

Ранее нами была разработана методика получения 3-азабицикло [3.3.1] нонанов на основе ароматических динитросоединений [3]. Представилось интересным поведение динитрохинолинов с двумя *meta*-расположенными NO₂-группами в изучаемых нами превращениях. Так в качестве исходного соединения для синтеза 11-R-1,9-динитро-3,11-дiazатрицикло [7.3.1.0^{2,7}]тридека-2 (7)-ен-4-онов (III) использовали 6,8-динитро-3,4-дигидрохинолин-2-он (II), полученный в результате нитрования 3,4-дигидрохинолин-2-она (I) [4] смесью HNO₃/H₂SO₄ при 50 °С в течении 2ч.



R=Alkyl

a) HNO₃, H₂SO₄, 50 °С, 2ч; b) NaBH₄, Na₂CO₃; c) CH₂O. H⁺, RNH₂

Для осуществления мультикомпонентной реакции Манниха соединение (II) растворяли при охлаждении в смеси ДМФА-этанол. При добавлении первой порции NaBH₄ к раствору появляется тёмно-фиолетовая окраска, указывающая на образование гидридного моноаддукта. Дальнейшее прибавление нуклеофильного агента приводит к двухзарядному аддукту, о чём свидетельствовал переход окраски раствора в малиновый цвет. В качестве дополнительного агента был выбран карбонат натрия, введение которого в реакцию позволило снизить экзотермический эффект реакции и уменьшить процент образования неидентифицируемых продуктов восстановления.

Полученную динатриевую соль без выделения из реакционной системы подвергали аминотилрованию смесью растворов формалина и соответствующего амина, интенсивно перемешивали и подкисляли раствором 20%-ной ортофосфорной кислоты до pH 4. После окончания реакции выпавшее в осадок вещество отфильтровывали и кристаллизовали из 2-пропанола. Ход реакции контролировался с помощью ТСХ, идентификация полученных соединений (III) осуществлялась методами ЯМР и ИК-спектроскопии.

Литература:

- [1] Юнусов М. С. *Химия в интересах устойчивого развития*. **5**, 47 (1997).
- [2] Зефирова Н. С., Рогозина С. В., *Успехи химии*. **42**, 423 (1973) [*Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, **42**, 190 (1973)].
- [3] Якунина И. Е., Шахкельдян И. В., Атрощенко Ю. М., Борбулевич О. Я. и др. *Ж. Орг. Хим.* **40**, 266 (2004).; Шахкельдян И. В., Атрощенко Ю. М., Мелёхина Н. К. и др. *Ж. Орг. Хим.* **40**, 275 (2004).; Леонова О. В., Шахкельдян И. В., Грудцын Ю. Д. и др. *Ж. Орг. Хим.* **37**, 421 (2001).; Копышев М. В. Шахкельдян И. В., Атрощенко Ю. М. и др. *Ж. Орг. Хим.* **40**, 283 (2004).; Атрощенко Ю. М., Никифорова Е. Г., Гитис С. С. и др. *Ж. Орг. Хим.* **35**, 1339 (1999).
- [4] Мнджоян А. Л. *Синтез гетероциклических соединений*. **6**, 48 (1964).

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА
ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНОМ**

Минаева Е. В.

студент, 5 курс

Кафедра полимерных материалов,
факультет химии и экологии,

ВлГУ имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, Владимир, Россия.

e.minaeva2011@yandex.ru

д. т. н., проф. Чухланов В. Ю.

В данной работе были изучены вопросы модификации и взаимодействия поливинилацетата (ПВА) и тетраэтоксисилана (ТЭОС).

Целью данной исследовательской работы являлось изучение физико-механических характеристик поливинилацетата модифицированного тетраэтоксисиланом, а также нахождение оптимального состава полимерной композиции с наилучшими исследуемыми показателями, а именно: условной твердости, адгезии, устойчивости к высоким температурам и действию влаги. Модификация свойств ожидалась за счет гидролитической конденсации тетраэтоксисилана, тонко распространенного в кислой среде ПВА, и трехмерной сшивки.

Как показали исследования, введение тетраэтоксисилана привело к небольшому изменению условной твердости. Возможно, за счет ориентации кремнийорганического полимера: атомы кислорода силоксановых связей направлены к гидрофильной поверхности, а органические радикалы в противоположную сторону. На поверхности силиката образуется молекулярная пленка воды из влаги воздуха, способная гидролизовать тетраэтоксисилан с образованием силоксанового полимера. В этом случае имеет

место эффект «смазки», что привело к некоторому уменьшению условной твердости.

При нанесении кремнийорганических соединений на лабораторное стекло и другие материалы, которые находились в соприкосновении с кремнийорганическими производными, жирные на ощупь и отталкивают воду. Это свидетельствует о том, что кремнийорганические соединения способны образовывать на различных материалах при действии паров или в жидкой фазе невидимые пленки кремнийорганических полимеров, увеличивать контактный угол поверхности с водой, а также гидрофобизировать гидрофильные поверхности и одновременно понижать их коэффициент трения. Свойства поверхностных пленок смазывать поверхности и отталкивать воду, обусловлены углеводородной частью молекулы. Таким образом объяснить повышение устойчивости к действию влаги.

Гидрофильная часть является полярной силоксановой группой, обладающей кремнийкислородными связями; эта группа способна вступать во взаимодействие с влагой и реакционно-способными частицами воды. Кремнийкислородные связи ориентируются к поверхности частиц. Гидрофобная часть, представляет собой неполярные углеводородные радикалы, связанные с кремнием и не растворимые в воде. Можно предположить, что эта часть и создает водоотталкивающий слой. При введении 10% тетраэтоксисилана наблюдалось повышение устойчивости к воздействию влаги, но в тоже время такого количества модификатора оказалось недостаточно для сохранения целостности поверхности (появление деформационных складок).

При повышении концентрации до 25% деформационные складки исчезают и отрыва пленки от подложки не происходило. При 50% ситуация схожая.

При исследовании устойчивости к воздействию высоких температур предполагалось, что введение кремнийорганического соединения, в качестве модификатора, повысит его термостабильность.

Предположение основывалось на возможность взаимодействия ацетогрупп ПВА и реакционно-способных групп модификатора, что могло привести к образованию новых связей, а именно трехмерной сшивки. Наличие атомов кремния в полимерной цепи способствует образованию донорно-ацепторных связей, а так же не исключено возникновение водородных связей.

Все это способствует увеличению прочности и как следствие меньшей вероятности деструкции композиции при их использовании в области высоких температур. Предположения оправдались, можно было наблюдать значительно уменьшение потери массы композиции и повышение адгезии

с увеличением содержания модификатора в ней. Исследование адгезионных характеристик определялось, в соответствии с методикой количественного определения адгезии покрытий по силе отрыва, путем отрывания стальных грибков от железной подложки с нанесенной на нее композицией.

Таким образом, результаты исследования показывают возможность использования разработанной композиции в качестве связующего материала.

1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НИТРОНОВ К НИТРИЛАМ, СВЯЗАННЫМ С КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ

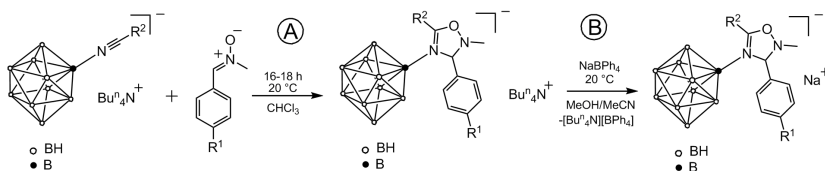
Миндич А. Л.

аспирант, 1 курс

Кафедра физической органической химии, Химический факультет
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
mindicha@mail.ru

д. х. н., проф., член-корр. РАН Кукушкин В. Ю.

Известно, что в нитрилах, связанных с кластерами бора, связь $C\equiv N$ активирована по отношению к присоединению различных нуклеофилов [1,2]. Однако в литературе не описаны реакции циклоприсоединения к связи $C\equiv N$ в таких соединениях. Было изучено 1,3-диполярное циклоприсоединение нитронов $^-\text{ON}^+(\text{Me})\text{CHC}_6\text{H}_4(\text{R}^1)-p$ ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{OMe}$) к борилированным нитрилам в кластерах $[\text{Bu}^n_4\text{N}]^+[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}^2]^-$ ($\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Bu}^t$). Установлено, что продуктами данных реакций являются 2,3-дигидро-1,2,4-оксадиазолы, связанные с клозо-декаборатным анионом (А).



$\text{R}^2/\text{R}^1 = \text{Me}/\text{OMe}$ (1), Et/OMe (2), Ph/OMe (3), Bu^t/OMe (4), Me/Me (5), Et/Me (6), Ph/Me (7), Bu^t/Me (8).

Показано, что продукты реакции с $\text{R}^1 = \text{Me}$ или Et (1, 2, 5, 6) стабильны в твёрдом виде и в растворе, поэтому они были переведены в водорастворимую форму (B) для проведения испытаний на биологическую активность.

Соединения с $R^1 = Ph$ (**3**, **7**) и особенно с Bu^1 (**5**, **8**) нестабильны при комнатной температуре как в твёрдом виде, так и в растворе. Было выяснено, что основным направлением разложения является гидролиз с образованием исходного нитрона и борилированного амида.

Литература:

- [1] Жданов А. П.; Лисовский М. В.; Гоева Л. В.; Разгоняева Г. А.; Полякова И. Н.; Жижин К. Ю.; Кузнецов Н. Т., *Изв. АН. Сер. хим.*, **8**, 1643—1649 (2009)
- [2] Sivaev, I. B.; Votnova, N. A.; Bragin, V. I.; Starikova, Z. A.; Goeva, L. V.; Bregadze, V. I.; Sjoberg, S. J. *Organomet. Chem.* **657**, 163—170 (2002)

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БИОДЕСТРУКТИРУЕМЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Минь Тхи Тхао

Аспирант 1 курса

Кафедра ТСК, Институт полимеров

ГОУ ВПО КГТУ, г. Казань, Россия

minhthao19885t@yahoo.com

К. х.н, доцент: Спиридонова Р. Р

Одновременно с ростом мирового производства полимерных материалов, объём которого составляет примерно 350—400 млн т./г. [1], все более обостряются проблемы защиты окружающей среды от «полимерного мусора». Упаковка из полимерных материалов разрушается достаточно долго: она не подвергается разложению в течение 30—80 лет [2], что является причиной накопления синтетических полимеров в окружающей среде и вызывает её механическое и химическое загрязнение.

Наиболее перспективным решением этой проблемы, с точки зрения экологической безопасности и экономической выгоды, является создание и освоение широкой гаммы полимерных материалов, способных под действием факторов окружающей среды разлагаться через заданный промежуток времени на безвредные для живых организмов компоненты.

Целью данного исследования являлась оценка разложения полиэтилена низкого давления, модифицированного крахмалом, сополиамидполиэфиром, полилактоном и полиамидом в условиях лабораторного почвенного теста, а также комплексное изучение влияния введения данных добавок на свойства полиэтилена низкого давления.

Выбор данных добавок обусловлен тем, что они являются биологически разрушаемыми, и их добавление в полиэтилен, полипропилен, полистирол

и другие крупнотоннажные полимеры, может придавать последним свойства биоразлагаемости [3,4].

В работе была проведена сравнительная оценка влияния предложенных модификаторов и промышленного крахмала на почвенную деструкцию и физико-механические характеристики. Показано, что полиамид, полилактон и сополиамидполиэфир оказывали более значимое влияние на почвенную деградацию полиэтилена низкого давления, чем крахмал. При этом физико-механические свойства композиций не ухудшились по сравнению с немодифицированным полиэтиленом.

Литература

- [1] Stanislav Miertus, Ren Xin, Polimery, Vol. 47, № 7—8, 545—550 (2002).
- [2] Власов, С. В., Полимерные материалы, 7, 23—26 (2006).
- [3] Зезин, А. Б., Соросовский образовательный журнал, 2 (1996).
- [4] Nayak, Padma L., J. Macromol. Sci. C., 39, № 3, 481—505 (1999).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ В РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ

Михайлов В. Н.

студент, IV курс

Кафедра органической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Vladimir060706@yandex.ru

к. х. н., Сорокоумов В. Н.

Применение Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания является на данный момент одним из наиболее эффективных методов создания новой углерод-углеродной связи. Несмотря на то, что в 2010 году Нобелевская премия по химии была присуждена трем ученым, внесшим наибольший вклад в развитие реакций кросс-сочетания, катализируемых комплексами переходных металлов, и, в частности, палладия, это направление продолжает бурно развиваться. Последнее десятилетие отмечается повышенный интерес к разработке каталитических систем на основе металлокомплексов, содержащих лиганды карбенового типа (*N*-гетероциклические карбены), в качестве альтернативы фосфиновым для гомогенного катализа реакций кросс-сочетания [1]. Их использование обусловлено улучшением таких параметров как каталитическая активность, стабильность, расширение круга применимых субстратов. В отличие от карбеновых комплексов с гетероци-

клическими лигандами известно лишь незначительное число примеров использования комплексов с ациклическими карбенами. Одним из наиболее перспективных методов синтеза ациклических аминокарбеновых комплексов палладия является реакция металл-промотируемого нуклеофильного присоединения *N*-нуклеофилов к изонитрильным лигандам в координационной сфере палладиевого комплекса [2,3].

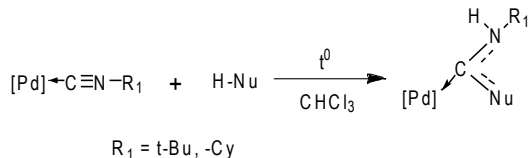
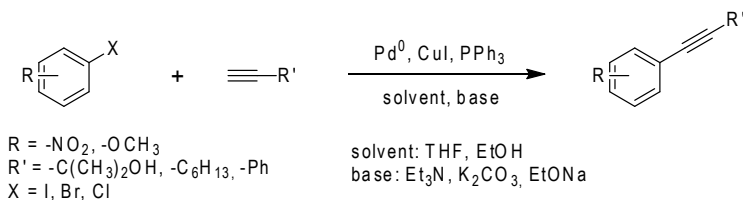


Схема 1.

На основе предложенного подхода, был получен ряд каталитических систем при использовании в качестве нуклеофилов амидинов, гидразинов и амидоксимов. Была исследована их каталитическая активность в реакции Соногаширы [4] в сравнении с классическими катализаторами ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$). В случае ациклических карбеновых комплексов необходимо значительно меньшее количество катализатора (0,05 мольных %, TON 2000, TOF 280), реакции проходили при небольшом нагревании (40—60 °C) как в классических условиях (THF, Et_3N), так и в среде этанола при использовании в качестве основания K_2CO_3 . Продукты кросс-сочетания были получены с выходами от высоких до количественных. Каталитическая система оказалась не чувствительна к присутствию кислорода воздуха, что привело к упрощению процедуры подготовки растворителей и освободило от необходимости проведения реакции в инертной атмосфере.

Схема 2



Было отмечено существенное влияние PPh_3 на скорость реакции и устойчивость катализатора, кроме того, для некоторых катализаторов была зафиксирована значительная каталитическая активность, даже без использования CuI в качестве со-катализатора.

Подробно результаты исследования будут представлены в докладе.

Литература:

- [1] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 2768—2813
- [2] K. V. Luzyanin, *et al Organometallics* **2009**, 28, 6559—6566
- [3] A. G. Tskhovrebov *et al Organometallics*, **2011**, 30, 863—874
- [4] Sonogashira, K., Tohda, Y., Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467—4470.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента для молодых кандидатов наук (МК-504.2011.3) и грантов Санкт-Петербургского государственного университета (12.37.128.2011, 12.38.14.2011)

ПРИМЕНЕНИЕ МАССИВА ПЬЕЗОСЕНСОРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ КРОВИ

Мишина А. А.¹, Матвеева Н. А.²

¹ аспирант, 2 года, ² соискатель

¹ кафедра физической и аналитической химии
факультета экологии и химической технологии

² кафедра акушерства и гинекологии ИПМО

¹ Государственная технологическая академия, Воронеж, Россия

² Государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко,

Воронеж, Россия

an-mishina@yandex.ru

д. х. н. Кучменко Т. А., д. м. н. Битюкова В. В.

Нарушения гормонального фона могут быть вызваны различными факторами и приводят к изменению функциональных показателей отдельных органов, систем организма, химического состава всех биологических жидкостей, в том числе и крови. Существующие методы определения гормонов трудоемки, длительны и требуют большого числа дорогостоящих реактивов. Поэтому перспективно направление по разработке экспрессных, информативных методов анализа, показания которых коррелируют с гормональным дисбалансом. При изменении состава крови происходит изменение состава равновесной газовой фазы (РГФ) над ней.

Цель работы: изучение эффективности сорбции компонентов РГФ над кровью на тонких пленках сорбентов — модификаторов пьезовесов, оценка возможности их применения для скрининг-диагностики гормонального статуса пациенток.

Исследование сорбции РГФ над кровью проводили методом пьезокварцевого микровзвешивания на установке «МАГ-8» с 8 пьезосенсорами, мо-

дифицированными различными сорбентами, со специальным программным обеспечением.

В качестве модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов выбраны пленки стандартных хроматографических фаз, универсальные и специфические покрытия, в том числе на основе углеродных нанотрубок, селективные к аминам различного строения и легколетучим кислотам, выбранными в качестве газов-маркеров гормонального дисбаланса.

В качестве объектов исследования изучены пробы крови (не более 2 часов после забора) у пациенток с различными заболеваниями (гиперплазия эндометрия, эндометриоз, миома матки), вызванными гормональными нарушениями.

В качестве сигналов массива пьезосенсоров, используемых для обработки методом главного компонента (МГК) выбраны: аналитические сигналы пьезосенсоров ($\Delta F_{\max, i}$, Гц), коэффициенты стабильности сорбции (k_i), параметры эффективности сорбции (A_{ij}), площадь кинетического «визуального отпечатка» ($S_{в.о.}$, Гц·с).

Для декомпозиции матрицы данных по МГК использовали сигналы массива пьезосенсоров при сорбции РГФ над кровью 18 пациенток. Параллельно проводился анализ традиционными методами диагностики гормонального дисбаланса (гистероскопия, УЗИ, гормональные исследования).

Установлено, что оптимальным для анализа является модель с 3 главными компонентами (ГК) (калибровочная дисперсия 75%), при этом распределение образцов вдоль первой ГК происходит преимущественно в соответствии с фазой менструального цикла. Вторая ГК разделяет образцы с пониженным уровнем гормонов (ФСГ, ЛГ, прогестерон, эстрадиол) от образцов с завышенным уровнем некоторых из гормонов или полным гормональным дисбалансом. Третья ГК отражает, главным образом, изменения в образцах, связанные с наступлением пременопаузного, климактерического периода и гормональных нарушений репродуктивного состояния. Общей тенденции распределения вдоль ГК не подчиняются образцы, соответствующие пробам пациенток с длительной гормональной терапией. Отдельно также выделяются образцы, соответствующие диагнозам — рак матки, внематочная беременность, однако доля таких пациенток очень мала в выборке, и необходимы дополнительные исследования для возможности определения патологий такого рода на фоне гормонального дисбаланса.

Установлено, что наиболее сильно влияние на модель оказывают переменные, соответствующие аналитическим сигналам пьезосенсоров и параметрам эффективности сорбции, при этом наиболее значимыми из них являются $\Delta F_{\max, i}$ и A_{ij} для специфических покрытий пьезосенсоров. Наиболее

значимыми из переменных для пленок стандартных хроматографических фаз и универсальных покрытий являются параметры эффективности сорбции.

Установлено, что возраст пациенток практически не влияет на модель. Значимым фактором является момент забора пробы крови — до или после операционного вмешательства (выскабливание, лапароскопия). Таким образом, показана возможность применения массива пьезосенсоров для анализа РГФ пациенток с гормональным дисбалансом.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009—2011, г/к № П2264 от 13.11.2009; «Инновации России» (подпрограмма «СТАРТ-10») г/к 7641 Р/10429 от 26.02.2010.

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО [3.3.1]НОНАНА

Морозова Е. В.

аспирант, 2-й год обучения

Кафедра органической и биологической химии, факультет естественных наук, физической культуры и туризма, ТГПУ им. Л. Н. Толстого,

Тула, Россия

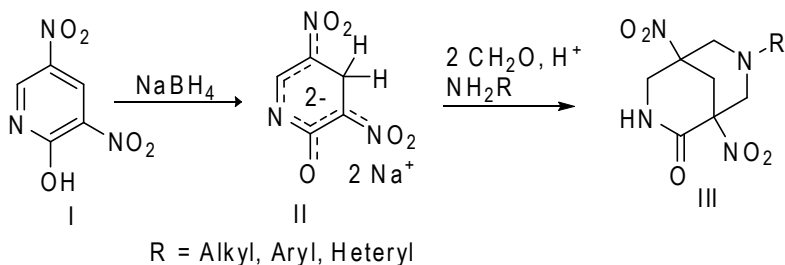
omela005@gmail.com

д. х.н., проф. Атрощенко Ю. М.

Данное исследование является продолжением работ по синтезу полифункциональных производных 3-азабицикло [3.3.1]нонана из ароматических нитросоединений [1, 2]. Нами осуществлен синтез 3,7-диазабицикло [3.3.1]нонанов конденсацией Манниха анионных аддуктов 2-окси-3,5-динитропиридина. Известно, что среди производных азабицикло [3.3.1]нонана обнаружено большое количество биологически активных веществ [3], поэтому расширение круга соединений этого класса представляется актуальной задачей.

Схема синтеза 7-замещенных 1,5-динитро-3,7-диазабицикло [3.3.1]нонан-2-онов (III) включает две стадии. На первой стадии при действии NaNH_4 на раствор 2-окси-3,5-динитропиридина (I) в смеси этанол-ДМФА-вода происходило восстановления связей $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца с образованием σ -комплекса Мейзенгеймера (II). Полученный аддукт (II) без выделения, при охлаждении до 10°C , вводили в реакцию конденсации по Манниху с формальдегидом и водно-этанольным раствором первичных аминов. При подкислении реакционной смеси 20%-ным раствором

H_3PO_4 до pH 4 выпадали осадки целевых продуктов. После перекристаллизации из пропанола-2 выход соединений (III) составил 40—60%.



Полученные 3,7-дизабицикло [3.3.1]нонан-2-оны были выделены в индивидуальном виде, их строение доказано методом ЯМР¹Н-спектроскопии.

Литература:

- [1] Атрощенко Ю. М., Шахкельдян И. В., Леонова О. В., Шумский А. Н., Троицкий Н. А., Якунина И. Е., Шукин А. Н., Ефремов Ю. А. Ж. Орг. Хим., **8**, 1235—1241, (2005).
- [2] Якунина И. Е., Шахкельдян И. В., Атрощенко Ю. М., Борбулевич О. Я., Нестеров В. В., Копышев М. В., Троицкий Н. А., Ефремов Ю. М., Алифанова Е. Н., Субботин В. А. Ж. Орг. Хим., **40**, 266, (2004).
- [3] Юнусов М. С. Химия в интересах устойчивого развития, **5**, 47, (1997).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАЛИЧИЕ БЕНЗОИНА В МАКРОФОТОИНИЦИАТОРЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ- МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД-БЕНЗОИН МЕТОДОМ ИК- СПЕКТРОСКОПИИ.

Огар Г. О., Долынская Л. В.

аспирант, II курс.

Каф. орг. химии, ИХХТ, НУ «Львовская политехника», Львов, Украина.

galunaogar@gmail.com

д. х. н., проф. Токарев В. С.

В работе описан синтез нового класса макрофотоинициаторов на основе коолигомеру метилметакрилат-ко-малеиновый ангидрид с привитыми фрагментами бензоина (ММА-МА-Бз) (схема 1). В результате проведенных кинетических исследований установлены оптимальные условия синтеза коолигомера.

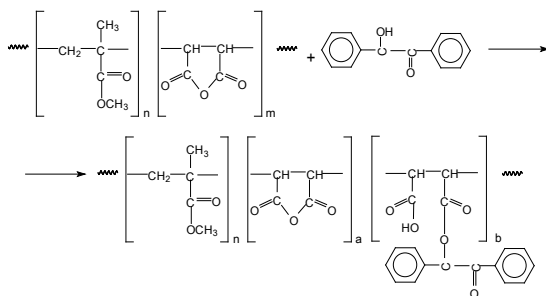


Схема 1. Модификация MMA-MA бензойном.

Прохождение реакции модификации MMA-MA бензойном доказано рядом спектральных методов, которые подтвердили строение коолигомера и позволили определить его состав. Присутствие некоторых связей и функциональных групп в полимерах можно определить за характеристическими частотами полос поглощения в ИК-спектрах. Приведены ИК-спектры коолигомеров MMA-MA и MMA-MA-Бз, нанесенные на пластинки КВг (рис. 1). Спектры записывались в интервале частот 3700—600 см^{-1} на приборе “Specord M-80”.

Сравнивая ИК-спектры MMA-MA и MMA-MA-Бз, можно отметить иммобилизацию Бз, присутствием полос поглощения фрагментов Бз. В обоих спектрах имеющиеся полосы поглощения при 1852 и 1784 см^{-1} (валентное колебания C=O MA), 1736 см^{-1} и 1250 см^{-1} (валентные колебания C=O и C-O- групп, соответственно), 2830 см^{-1} — валентные колебания группы $-\text{OCH}_3$ MMA.

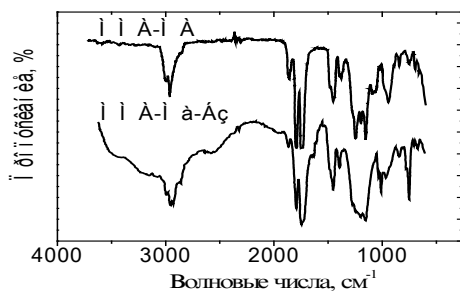


Рис. 1. ИК-спектры коолигомеров MMA-MA и MMA-MA-Бз.

В ИК-спектре ММА-МА-Бз, вместо того, наблюдаются отличительные полосы Бз и остатка малеиновой кислоты, которые образовались вследствие реакции ацилирования. Абсорбция при 3080, 1606, 1500, 1450 и 760 см^{-1} указывает на наличие бензойного кольца (валентные колебания $-\text{C}=\text{O}$, колебание кольца и внеплоскостные деформационные колебания $-\text{C}=\text{O}$, соответственно). Абсорбция при 1700 см^{-1} типичная для валентных колебаний ароматической кетогруппы. Повышенная интенсивность и расширения этой полосы объясняется ее наложением с полосой поглощения $\text{C}=\text{O}$ групп малеиновой кислоты. Наличие COOH групп малеиновой кислоты подтверждается образованием широкой размытой полосы OH групп в области 3300—2500 см^{-1} (валентное колебание), расширением полосы поглощения в области 950—850 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания кислотных OH групп), а также возникновением интенсивной полосы при 1270 см^{-1} , что вызвано деформационными колебаниями OH и валентными колебаниями CO .

К сожалению, методом ИК-спектроскопии невозможно определить количественный состав бензоину в макрофотоинициаторе, а только возможно показать присутствие его фрагментов в коолигомере ММА-МА, таким образом, подтверждая процесс прививания бензоина к коолигомеру.

Литература:

- [1] Казицина Л. И., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Высш. шк., 1971. — 44с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Пестакова Л. В.

студент, 3 курс лечебного факультета

Старковский К. И.

клинический ординатор

Кафедра общей и биорганической химии

СПбГМУ имени академика И. П. Павлова

Санкт-Петербург, Россия

Lubov_Pestakova@mail.ru

К. т.н., И. А. Кравцова

Поливиниловый спирт (ПВС) впервые был получен в 1924 году химиками Германом (Willi Hergmann) и Гонелем (Wolfram Haehnel). ПВС представляет собой поли-1, 3 — гликоль. [1]

К основным способам получения ПВС можно отнести различные варианты омыления поливинилацетата (ПВА) в среде спиртов или в воде в присутствии оснований и кислот.

Свойства ПВС в большой степени зависят от метода получения полимера (условий полимеризации исходного ПВА и его омыления) и от содержания в ПВС остаточных ацетатных групп. Поливиниловый спирт является превосходным эмульгирующим, адгезивным и пленкообразующим полимером.

Химические свойства поливинилового спирта определяются его структурой и, в основном, наличием вторичных спиртовых групп, которые во многом подобны свойствам низкомолекулярных одно- и многоатомных спиртов. [2] Однако полимерный характер ПВС как химического реагента сказывается на протекании реакций и структуре конечных продуктов. [1]

Перспективной формой использования ПВС является создание

гелей (студней) на его основе, с включением в их состав лекарственных веществ. Гели могут содержать сшивающие агенты, образующие (в зависимости от целей и способа использования) более или менее прочные связи между молекулами ПВС. При этом получают активные препараты, специфика действия которых определяется макромолекулярной природой вещества: молярной массой, конформацией, конфигурацией, прочностью связей в основной полимерной цепи или в

боковых активных группах по отношению к гидролитическому или ферментативному расщеплению.

Применение пролонгированных лекарственных форм позволяет сократить частоту приемов препарата, уменьшить курсовую дозу, снизить или устранить колебания концентрации активного вещества и избежать развития побочных эффектов.

Литература:

- [1] Розенберг М. Э. «Полимеры на основе поливинилацетата» — Л.; Химия ленинградское отделение, 1983., 103—106
- [2] Ушаков С. Н. «Поливиниловый спирт и его производные» М.-Л.; Изд-во АН СССР, 1960, т. 1., 213—214

ИЗУЧЕНИЕ РЕГИОНАПРАВЛЕННОСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ 6-И 8-МЕРКАПТОПУРИНОВ И ИХ РИБОЗИДОВ

Пискунова О. В.

аспирант

Зыкова О. В.

студент, 6 курс

Кафедра химии и технологии синтетических биологически активных веществ,
факультет тонкого органического и микробиологического синтеза.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

scarba@list.ru

кандидат химических наук, Студенцов Е. П.

В развитие работ по поиску биологически активных веществ в ряду пуриновых оснований и нуклеозидов модифицирован препаративный способ получения 6-и 8-меркаптоаденозина, гуанозина, инозина и их ациклоаналогов тионированием соответствующих 6-и 8-галогенпурипроизводных тиосульфатом натрия. На их основе осуществлен направленный синтез новых **S-замещенных пуриновых нуклеозидов с различными функциональными группами**. При этом исследована регионаправленность алкилирования, арилирования и гетерирования 6-и 8-меркаптопуринов и их N⁹-рибозидов с использованием галоген-алкилов, — спиртов, — кислот, — перфторалкилов, а также замещенных бензилгалогенов и сложных гетероциклов с реакционноспособным атомом галогена, например, тиазолопиримидинов. Хроматографически и спектрально (ЯМР-¹H и УФ-спектры) установлен состав, выход и строение продуктов указанных реакций в зависимости от условий их проведения в апротонных диполярных растворителях, в водно-органических средах в присутствии оснований, включая межфазный катализ. Вследствие таутомерных превращений производных 8-меркаптопуринов наблюдалось образование S⁸-и N⁹-замещенных пуринов. Например, при взаимодействии 8-меркаптоаденина с йодистым этилом в диметилформамиде в присутствии метилата натрия соотношение изомерных S⁸: N⁹-этил-изомеров составляло 3:1, которые разделялись кристаллизацией. S⁸-этиладенин является структурным аналогом эффективного лекарственного препарата Бемитил адаптогенного действия [1]. В случае 6-меркаптопурина, тиоинозина данные реакции алкилирования в определенных условиях проходили селективно по меркаптогруппе в положении 6 при стехиометрическом соотношении реагентов с образованием S⁶-замещенных пуринов и их N⁹-рибозидов, являющихся аналогами противоопухолевых и иммунотроп-

ных соединений [2,3]. Высокая избирательность алкилирования наблюдалась при наличии рибозного радикала в молекулах 8-меркаптоаденозина, — гуанозина, а также их ациклических производных, когда взаимодействие их с реакционноспособными галогенсодержащими соединениями приводило с высоким выходом к образованию различных производных S-замещенных гуанозина, аденозина, представляющих интерес как в качестве противоопухолевых, противовирусных веществ, так и специфических агонистов аденозиновых рецепторов клеточных мембран в разных тканях, что используется для лечения неврологических и психических заболеваний [3]. С помощью экспертной системы **PASS версии 1.511 (Поройков В.В.)** дана оценка наиболее вероятных видов биологической активности синтезированных соединений.

Литература:

- [1] Шабанов П. Д. Обзоры по клин. фармакол. и лек. терапии, 2003. 2, № 3, 50—81 (2003).
- [2] C. Perigaud, G. Gosselin, J. Nucleosides and Nucleotides, **11**, 903—345 (1992).
- [3] Зефирова О. Н., Зефилов Н. С. Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, **41**, № 2, 103 (2000).

ПРОПАНОНИЛХРОМЕН-2-ОНЫ В РЕАКЦИЯХ БРОМИРОВАНИЯ

Платонова А. Г.

студент, 5 курс,

Мажукина О. А.

аспирант

Кафедра органической и биоорганической химии Института химии
Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, ул.

Астраханская 83, Саратов, 410012

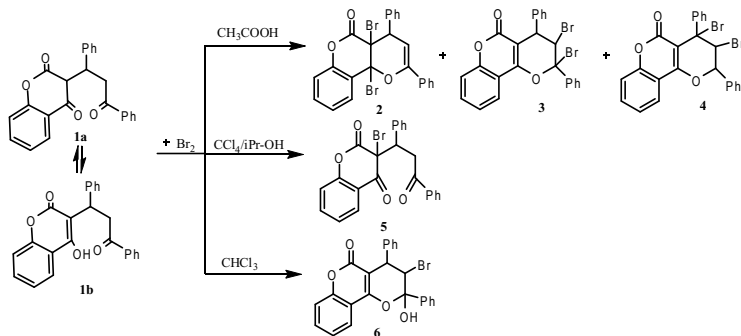
e-mail: alinovkin@yandex.ru

Научный руководитель: д. х. н. проф. Федотова О. В.

В ряду природных и синтетических кумаринов обнаружены весьма перспективные противовирусные (анти-ВИЧ) и противораковые препараты, сосудорасширяющие средства, тромбалитики. Функционализация их путем введения галогена придает им новые свойства и позволяет переходить к практически важным соединениям.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы явилось исследование реакций бромирования 4-гидрокси-3- (1,3-дифенил-3-оксoproпил)-2 Н-хромен-2-она в различных средах.

Установлено, что при бромировании в уксусной кислоте возникает смесь соединений (2—4), представляющих собой продукты присоединения брома по двойной связи промежуточно образующихся 2 Н- и 4 Н-пиранов. В среде тетрахлорметан — пропанол-2 (3:1), где по данным УФ-спектрометрии таутомерное (кетон-енол) равновесие соединения 1 сильно смещено в сторону энольной формы, наблюдается бромирование по третичному атому углерода до трикетона 5. В результате бромирования в среде хлороформа выделен продукт, представляющий собой монобромпроизводное полукетала 6.



Структура впервые синтезированных соединений подтверждена данными УФ спектрометрии, ИК, ЯМР¹Н и двумерной COSY спектроскопии.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ СТАДИЙ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА МЕТОДАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Поздеев В. А.

аспирант 2 года обучения

кафедра ТООиХХС, химико-технологический факультет,

СамГТУ, Самара, Россия

vasily_pozdeev@mail.ru

научный руководитель — д. х. н., профессор Леванова С. В.

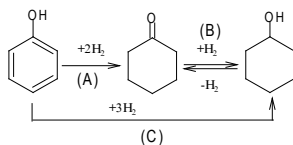
Промышленный синтез капролактама представляет собой сложный многостадийный процесс. Российские производители на текущий момент сталкиваются с определенными сложностями:

- слишком большое количество технологических стадий, на каждой из которых образуются побочные продукты;

- дефицит нефтяного бензола, возникающий из-за перехода нефтехимических предприятий к альтернативным способам получения высокооктанового топлива;
- трудность переработки органических отходов производства капролактама («Масла-Х»), содержащего большое количество продуктов конденсации циклогексанона.

В данной работе предложены некоторые способы усовершенствования технологии синтеза капролактама. Все они основаны на процессах каталитического гидрирования с применением разных катализаторов и условий. Результаты работы могут быть использованы для принятия конкретных технологических решений на производствах как в России так и за ее пределами.

Разработка селективной одностадийной технологии гидрирования фенола в циклогексанон.



40% мирового производства капролактама основано на фенольной схеме. При использовании данного метода на предприятиях остро встает проблема многостадийности. На сегодняшний день процесс гидрирования фенола в циклогексанон почти повсеместно осуществляется в 2 стадии:

- гидрирование фенола до циклогексанола
- (на рисунке — схема С);
- дегидрирование циклогексанола в циклогексанон
- (на рисунке — схема В).

Известно, что гидрирование С=С связи протекает значительно быстрее, чем гидрирование С=О связи. Эта особенность позволяет, подобрав определенные мягкие условия, получить циклогексанон в одну стадию (по схеме А).

В данной части работы были подобраны оптимальные условия проведения процесса и изучено влияние температуры в интервале 120—200 °С и объемной скорости подачи сырья в интервале 0,8—1,65 ч⁻¹ на выходы целевых продуктов гидрирования.

Каталитическая очистка каменноугольного бензола от сернистых соединений.

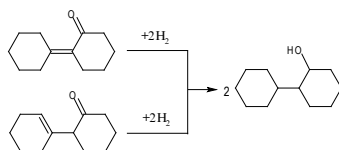
В данный момент растущий дефицит нефтяного бензола держит в огромном напряжении крупные нефтехимические предприятия страны. Проблема использования каменноугольного бензола в том, что он содержит до 2%

сернистых соединений (70% от их количества трудноудаляемы). Устранить эту проблему можно, создав собственное производство этого сырья, в частности, разработав эффективную очистку бензола, полученного из каменного угля.

Настоящий проект направлен на изучение возможности использования промышленных катализаторов гидроочистки бензиновых и дизельных нефтяных фракций в процессе обессеривания каменноугольного бензола.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что на промышленном катализаторе НК-100, состоящем из оксидов алюминия, молибдена и кобальта, удаётся достичь степени очистки 99,87%. При этом остаточное содержание серы в бензоле снижается с 2% до 1,9 ppm, что соответствует промышленным требованиям.

Переработка отходов производства капролактама (Масла-Х) методом каталитического гидрирования.



Исследован процесс глубокого гидрирования продуктов конденсации циклогексанона — «дианонов»: 2-циклогексилиденциклогексанона и 2-циклогексенциклогексанона, основных компонентов, содержащихся в отходах производства капролактама, до насыщенного спирта 2-циклогексилциклогексанола, который может быть использован в производстве эфирных пластификаторов для полимерных композиций.

ТВЕРДЫЕ КИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И АЛКОКСОСОЛИ В АЛКИЛИРОВАНИИ РЕЗОРЦИНА КАМФЕНОМ

Попова С. А.

аспирант, 2-й год обучения

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

popova-sa@chemi.komisc.ru

к. х. н., доцент Чукичева И. Ю.

Благодаря сочетанию антиоксидантных свойств и различных видов биологической активности при их низкой токсичности, алкилфенолы нашли

широкое применение в различных отраслях промышленности (в т. ч. пищевой), а также в фармации и лечебной практике. Полусинтетические терпенофенолы зарекомендовали себя как перспективные антиокислители и стабилизаторы различного назначения.

Терпенофенолы получают алкилированием фенолов различными терпеноидами в присутствии катализаторов. Типичными катализаторами алкилирования фенолов являются жидкие (протонные) кислоты (HF , H_3PO_4 , H_2SO_4), кислоты Льюиса (AlCl_3 , BF_3). Однако склонность терпенов к скелетным перегруппировкам в кислых условиях, увеличивающая набор продуктов алкилирования, делает актуальным поиск эффективных промышленных катализаторов для селективного синтеза различных терпенофенолов.

Перхлорат магния и сульфатно модифицированный диоксид циркония являются сильными кислотами Льюиса, нашедшими широкое применение в реакциях алкилирования фенолов. С другой стороны, известно, что алкоголяты алюминия обладают *орто*-селективностью в процессах алкилирования фенолов.

В данной работе исследован процесс алкилирования резорцина 1 камфеном 2 в присутствии твердых кислотных катализаторов: перхлората магния и 5% сульфатно модифицированного диоксида циркония, а также солеобразных комплексных алкоголятов дихлордигетраизопропоксиалюмината титана и диизопропилдигетраизопропоксиалюмината циркония.

Алкилирование проводили при 120 °С и различных соотношениях резорцин: камфен. Алкилирование резорцина камфеном в этих условиях протекает по схеме 1.

Установлено, что алкилирование резорцина камфеном в данных условиях приводит к образованию в качестве основного продукта 4-изоборнилрезорцина 3. Результаты исследования обобщены в таблице 1.

Схема 1

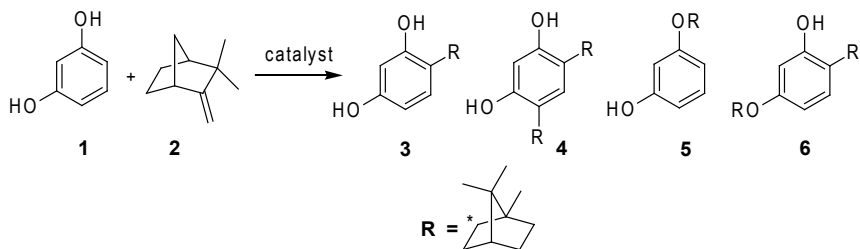


Таблица 1.

Условия и продукты алкилирования резорцина камфеном

катализатор	соотношение 1:2	время, мин	конверсия, %	продукты реакции, %			
				3	4	5	6
$ZrAl_2(OiPr)_{10}$	1:2	120	72	28	16	15	27
	1:1	120	80	40		21	24
	2:1	120	99	70	27		
$TiAl_2Cl_2(OiPr)_8$	1:2	120	89	26	35	14	14
	1:1	120	96	47	38	2	
	2:1	60	99	62	18	5	
ZrO_2/SO_4^{2-} (5%)	1:2	120	80	32	21	24	14
	1:1	180	87	53	6	16	21
	2:1	180	99	66	22	4	
$Mg(ClO_4)_2$	1:2	40	76	38	52	5	3
	1:1	40	82	43	35	7	4
	2:1	40	97	58	31		

Избыток камфена при использовании ZrO_2/SO_4^{2-} и $Zr(Oi-Pr)_2(Al(Oi-Pr)_4)_2$ приводил к образованию продукта **3**, 3-изоборноксифенола **5**, 4,6-диизоборнилрезорцина **4** и 6-изоборнил-3-изоборноксифенола **6** практически в равных количествах. Перхлорат магния в этих условиях способствовал образованию в качестве основного продукта диалкилированного резорцина **4** с выходом 52%.

Использование эквимольных количеств субстрата и реагента не приводит к значительному увеличению выхода *орто*-алкилированного резорцина **3**.

Наилучший результат алкилирования резорцина камфеном был достигнут при использовании $Zr(Oi-Pr)_2(Al(Oi-Pr)_4)_2$ и соотношении резорцин: камфен 2:1. При этом выход 4-изоборнилрезорцина **3** составил 70%.

Следует отметить, что алкилирование резорцина камфеном в присутствии столь сильных кислот Льюиса приводит к образованию значительных количеств алкилрезорцинов с изоборнильной структурой терпеновых заместителей. Полученные результаты свидетельствуют о регио- и стереоселективности изученных катализаторов.

СИНТЕЗ ИНТЕРМЕДИАТОВ АНАЛОГОВ СТЕРОИДНЫХ ЭСТРОГЕНОВ

Пролубников Т. И.

студент, 3 курс

кафедра химии природных соединений, химический факультет, СПбГУ, РФ

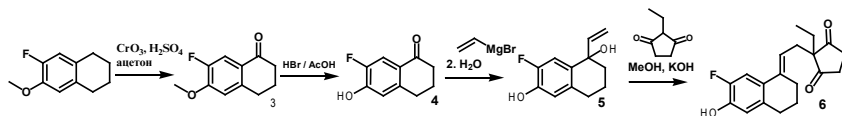
timofeypr20091@rambler.ru

к. х. н. Морозкина С. Н.

Известно, что стероидные эстрогены являются «естественными» защитниками женского организма от ряда заболеваний сердечно-сосудистой системы, остеопороза, нейродегенеративных болезней. По мере старения содержание основных эстрогенов снижается, что часто приводит к целому ряду заболеваний. Применение эстрогенов и их синтетических аналогов как средств заместительной гормональной терапии смягчает течение таких болезней, однако при длительном применении препаратов могут возникать серьезные побочные эффекты, например, рак молочной железы [1] или эндометрия. И хотя высказана точка зрения, что благоприятное действие эстрогенов намного превышает риск от их использования, отношение клиницистов к эстрогенам остается крайне настороженным.

Поскольку ранее на кафедре ХПС было показано, что аналоги 8- α ряда, содержащие фтор в положении 2 являются крайне перспективным классом соединений для использования их в качестве средств заместительной гормональной терапии [2], целью данной работы стало разработка методов синтеза интермедиатов стероидных эстрогенов с целью исключения стадии снятия защиты с гидроксильной группы в третьем положении стероидного скелета.

Для решения данной задачи был получен тетралон 3 и исследована возможность получения соответствующих секо-стероидов по схеме Торгова.



Литература:

- [1] Key T., Appleby P., Barnes I., Reeves G.J. *Natl. Cancer Inst.*, **94**, 606—616 (2002).
[2] Белов В. Н. и др. *ЖОрХ*, **33** (3), 315—323 (2007).

СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ СО СТИРОЛОМ, ИХ КОМПЛЕКСЫ С ПАВ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Прохорова Е. В.

студент, 6 курс,

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений
им. С. С. Медведева, факультет биотехнологии и органического синтеза,
МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: prokhorova_88@mail.ru
д. х. н. Тверской В. А.

В последние годы наблюдается устойчивый интерес к синтезу ионогенных сополимеров, различающихся концентрацией ионогенных групп вдоль цепи макромолекулы. Это связано не только с достигнутыми успехами в понимании закономерностей сополимеризации ионогенных и неионогенных мономеров, но и с комплексом специфических свойств, присущих полиэлектролитам, и возможностью их направленного регулирования изменением соотношения ионного и неионного мономеров в макромолекуле. Интерес к полиэлектролитам вызван не только широким спектром их применения в различных областях техники, технологии и медицины [1—3], но и тем, что полиэлектролиты и их комплексы с поверхностно-активными веществами, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, моделируют структуры биополимеров [4]. Известно применение таких комплексов в экологии, медицине и фармацевтике [5], они обладают фунгицидными и/или бактерицидными свойствами [6]. На свойства таких комплексов существенно влияет изменение концентрации ионных групп в макромолекуле полиэлектролита [7].

В настоящей работе исследовали влияние полярности растворителя на сополимеризацию ионогенного мономера — стиролсульфоната натрия (СШ) со стиролом.

Сополимеризацию проводили в растворителях различной полярности: смеси 1,4-диоксан (ДО) с N, N-диметилформамидом (ДМФА), ДМФА, диметилсульфоксиде (ДМСО) и смеси ДМСО с водой, при постоянной суммарной концентрации мономеров — 0,5 моль/л и температуре 70 °С. В качестве инициатора использовался 2,2'-азобис-(изобутиронитрил). Сополимеры очищали от непрореагировавших мономеров диализом. Состав определяли по данным элементного анализа.

Анализ диаграмм составов показал зависимость составов сополимеров от полярности растворителя. Было установлено, что сополимеризация этих мономеров не может быть описана моделью сополимеризации Майо-

Льюиса. Полученные экспериментальные данные не укладываются в линейную зависимость в координатах уравнения Файнмана-Росса. Наблюдается сильное обогащение сополимеров стиролом при сополимеризации в наиболее полярном растворителе — ДМСО-вода (диэлектрическая проницаемость 54,5) и, напротив, обогащение сополимеров ССН при сополимеризации в наименее полярном растворителе — смеси ДО-ДМФА (диэлектрическая проницаемость 32,6). Эти результаты хорошо описываются моделью сополимеризации, учитывающей избирательную сольватацию макрорадикалов мономерами [8]. Так, показана зависимость состава сополимера от суммарной концентрации мономеров и концентрации инициатора при постоянном соотношении концентраций мономеров. На основании проведенной работы был сделан вывод, что в случае сополимеризации в сильнополярном растворителе ДМСО-вода происходит сольватация растущего макрорадикала гидрофобным мономером стиролом, а в случае сополимеризации в малополярном растворителе ДО-ДМФА — сольватация ионогенным мономером ССН.

Синтезированы комплексы сополимеров различного состава с четвертичными аммониевыми солями, содержащими длинноцепные (C_8 — C_{16}) алкильные заместители. Показано влияние состава сополимеров на растворимость комплексов в растворителях различной полярности.

Литература:

- [1] Polyelectrolytes and their applications, ed. by A. Rembaum, E. Selegny. Dordrecht; Boston, **2**. P.343 (1975).
- [2] Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л., Химия, С. 144 (1979).
- [3] Беркутов Е. А., Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Полимеры и сополимеры стиролсульфоуксусной кислоты, Алма-Ата: Наука, С. 192 (1989).
- [4] Goddard E. D., Ananthapadmanabhan K. P. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins. New York: CRC Press, P. 427 (1993).
- [5] Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А. **46**. № 5. С. 759 (2004).
- [6] Панарин Е. Ф., Копейкин В. В., Высокомолекулярные соединения, серия С, **44**, № 12, С. 2340—2351 (2002).
- [7] Билалов А. В., Бабаев А. А., Третьякова А. Я., Мягченков В. А., Барабанов В. П., Высокомолекулярные соединения, серия А, **47**, № 11, С. 1942—1955 (2005).
- [8] Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А. Высокомолекулярные соединения, серия Б, **41**, № 4, С. 734—748 (1999).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ С ХЛОРАНГИДРИДОМ КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Пугачук Т. А.

Студентка, 6 курс

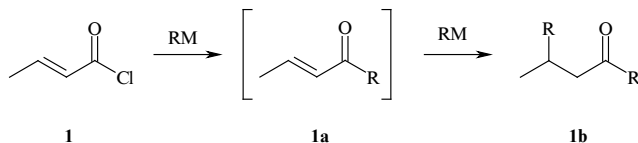
Кафедра органической химии, химический факультет,

БГУ, Минск, Беларусь

volos4ik@mail.ru

к. х. н., доцент Козырьков Ю. Ю.

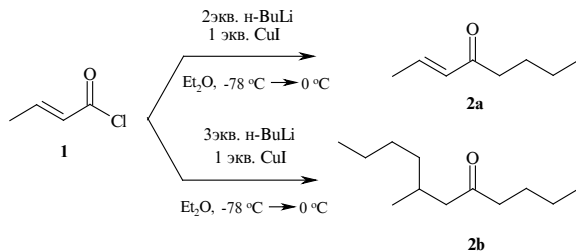
Как известно, хлорангидриды карбоновых кислот способны в мягких условиях вступать в реакции с металлоорганическими реагентами давая соответствующий кетон. В тоже время, взаимодействие хлорангидридов α , β -непредельных карбоновых кислот может идти как по карбонильной группе, так и по двойной связи. В нашей работе мы изучали возможность проведения реакции хлорангидрида кротоновой кислоты **1** с металлоорганическими реагентами с образованием продукта замещения атома хлора **1a** и 1,4-присоединения **1b** в одну препаративную стадию.



Мы нашли, что использование двух эквивалентов бутилмагний бромида приводит к желаемому продукту диалкилирования **1b** с выходом около 30%, в тоже время, проведение реакции в присутствии каталитических количеств йодида меди (I) увеличивает выход до 60%. Однако, в смеси содержалось большое количество трудно идентифицируемых продуктов, что затрудняет выделение целевого вещества.

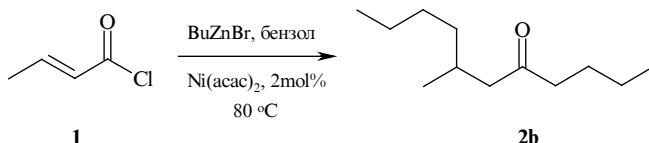
При переходе к эквивалентным количествам йодида меди (I) наблюдались следующие закономерности. Использование одного эквивалента бутиллития давало α , β -непредельный кетон с неполной конверсией субстрата и невысоким выходом. При двойном избытке металлоорганического реагента, что соответствует генерированному диалкилкупрату, происходит полное расходование субстрата и превращение хлорангидрида в кетон **2a**, при этом наблюдается незначительное образование продукта диалкилирования **2b**. В то же время, для полного превращения хлорангидрида **1** в продукт диал-

килирования **2b** необходимо использование трех эквивалентов бутиллития на один эквивалент соли меди. То есть, как исходный хлорангидрид **1**, так и α , β -непредельный кетон **2a** плохо реагируют с моноалкилкупратным реагентом, а с диалкилкупратным реагентом реакция идет эффективно.

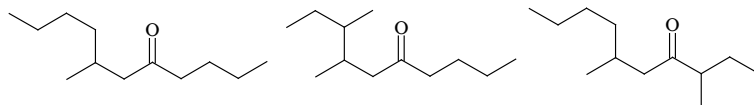


Также известно, что цинкорганические реагенты вступают в реакцию с хлорангидридами кислот давая кетоны, и способны присоединяться по Михаэлю к α , β -непредельным карбонильным соединениями в присутствии солей магния. Поэтому, было интересно исследовать реакцию хлорангидрида кротоновой кислоты с алкилцинкгалогенидами, которые легко генерируются из реактивов Гриньяра. При эквимольном соотношении субстрата и бутилцинкбромидом получается непредельный кетон **2a** с хорошим выходом, при использовании двухкратного избытка бутилцинкбромидом в реакционной смеси не наблюдался продукт диалкилирования. Более гладко реакция протекает в бензоле, проведение реакции в диэтиловом эфире идет медленно и с низким выходом.

Известно, что диацетат никеля катализирует образование продукта 1,4-присоединения. В нашем случае, использование двух мольных процентов $\text{Ni}(\text{acac})_2$ привело к ускорению как 1,4-присоединения, так и реакции образования непредельного кетона.



Используя метод масс-спектрометрического анализа для подтверждения структуры полученного соединения **2b**, было выяснено, в присутствии диацетата никеля продуктом реакции является смесь изомеров.



Наличие данных структур вероятнее всего объяснить влиянием никеля в промежуточном переходном состоянии.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРА — ИЗОЦИАНАТНОГО ФОРПОЛИМЕРА МАРКИ “Трифор-М” НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИДИЕНУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОДИЕНДИОЛА МАРКИ “Krasol LBH-3000”

Пыльнов Д. В., Нистратов А. В.

Аспирант 1-го года обучения, к. т. н. доцент каф. ХТПЭ
Кафедра: “Химия и технология переработки эластомеров” ВолгГТУ, Волгоград,
Россия

E-mail: pylnov34@yandex.ru

ректор ВолгГТУ, чл.-корр. РАН, д. х. н. профессор Новаков И. А.

В настоящее время литевые композиции на основе жидких каучуков широко применяются для устройства синтетических эластичных покрытий [1—2]. К покрытиям спортивного назначения наряду с физико-механическими показателями предъявляются и специальные требования по уровню динамических свойств.

В качестве базового объекта исследования использовался: олигомер бутадиеновой природы с концевыми гидроксильными группами торговой марки “Krasol LBH-3000”. Отверждения композиций осуществлялось в присутствии полиметилениполифенилизоцианата — фосгенированного продукта конденсации анилина с формальдегидом, выпускаемого под наименованием полиизоцианат (ПИЦ). В качестве агента разветвления цепи использовался глицерин. Модификатором композиций являлся (макродиизоцианат) изоцианатный форполимер марки “Трифор-М”. Форполимер представляет собой продукт взаимодействия полиоксипропиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата. Содержание изоцианатных групп 1,8—2,1%. Отверждение форполимера проводилось в присутствии диамина марки “Ethacure 300” — представляющего собой смесь изомеров 3,5-диметилтио-2,6-толуилендиамины и 3,5-диметилтио-2,4-толуилендиамины. Катализатор

отверждения — дибутилдилауринат олова (ДБДЛО) (2,5 %-ный раствор в уайт-спирите).

Исследование трехмерной пространственной структуры модифицированных полиуретановых образцов проводили по методу Клеффа-Гледдинга [3]. Интервал изменения реакционноспособных групп ($\text{NCO}/(\Sigma\text{OH} + \text{NH}_2) = 0,75 \div 1,5$ (моль/моль)).

В результате проведенных исследований установлено влияние рецептурных факторов на структуру, физико-механические, динамические и релаксационные свойства материалов на основе олигодиендиола марки Krasol LVH-3000. Показано, что оптимальными свойствами обладают покрытия, содержащие добавки макродиизоцианата на основе полиоксипропиленгликоля марки «Трифор-М» и ароматического диамина марки «Ethacure 300» в количествах 15—60 и 0,75—3 масс. ч. соответственно, при соотношении реакционноспособных групп $\text{NCO}/(\Sigma\text{OH} + \text{NH}_2) = 1,25$ (моль/моль). Показано, что вводимые добавки выполняют функцию удлинителей цепи в процессе структурообразования эластомеров. Обнаружено, что варьированием соотношения шитых и линейных макромолекул достигается формирование структуры полиуретанов, обеспечивающей наилучшие динамические и релаксационные свойства материалов. Учитывая пониженную гидролитическую стабильность разработанных материалов, основной областью их применения могут являться спортивные покрытия закрытых сооружений.

Литература:

- [1] Любартович С. А., Морозов Ю. Л., Третьяков О. Б. Реакционное формирование полиуретанов. М.: Химия, 1990. — 288 с.
- [2] Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1970. — 279 с.
- [3] A new method for measuring the degree of crosslinking in elastomers/Gluff F. S., Gladding B. K., Pariser R.//Polymer Science. Series C. — 1960. — Vol. 45, № 6. — P. 351—345.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК 983,2010,3 от 28 июня 2010 г.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ С АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТЬЮ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Ракина О. В.

магистрант II курса

кафедра химии ВМС, химический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

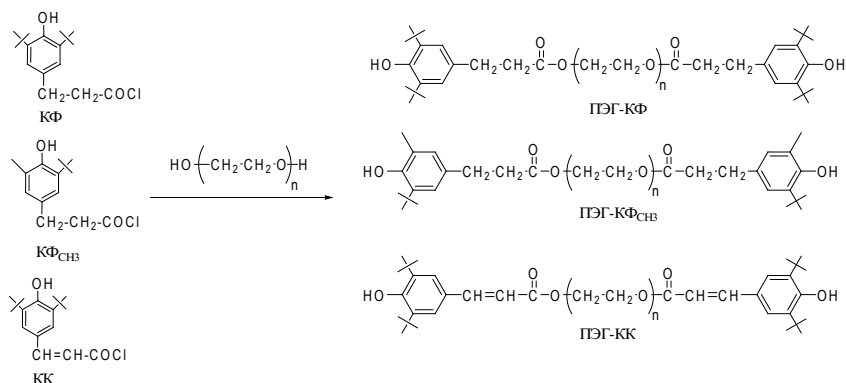
roksana-13@list.ru

к. х. н., доц. Домнина Н. С.

Важным направлением в дизайне современных макромолекулярных лекарственных систем с программируемыми свойствами является подход, связанный с модификацией полимерных цепей различными по химической структуре биологически активными веществами, например антиоксидантами.

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) представляют собой удобную основу для создания таких систем. Важной предпосылкой для использования ПЭГ являются его уникальные физико-химические свойства: высокая биосовместимость, отсутствие токсичности и иммуногенности, превосходная растворимость как в воде, так и в органических растворителях.

В данной работе химической модификацией полиэтиленгликоля антиоксидантами из класса пространственно — затрудненных фенолов (ПЗФ) получены водорастворимые конъюгаты, различающиеся по молекулярной массе и по структуре присоединенного антиоксиданта.



Синтезированные конъюгаты, содержащие гидрофильные и гидрофобные фрагменты в полимерной цепи, относятся к классу амфифильных полимеров, имеющих необычное поведение в водных рас-

творах. Установлено, что молекулярная масса конъюгата определяет гидрофильно-липофильный баланс системы и, следовательно, поведение их макромолекул в воде. Обнаружено, что наличие гидрофобных концевых групп в конъюгатах приводит к резкому понижению нижней критической температуры смешения раствора по сравнению с исходным ПЭГ.

Выявлено влияние молекулярной массы ПЭГ и химической структуры фрагментов ПЗФ на размеры и конформацию молекул конъюгатов.

Различными методами проведено исследование антиоксидантных свойств конъюгатов и их связь с молекулярными характеристиками. Обнаружено, что независимо от метода антиокислительная активность выше для конъюгатов, у которых в спейсере имеется система сопряженных связей.

Таким образом, введение по концам полимерной цепи ПЭГ антиоксидантных фрагментов приводит к получению высокоэффективных антиоксидантов, у которых в зависимости от молекулярной массы меняется поведение в водных растворах.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ТРИМЕТИЛГАЛЛИЯ КАК ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЁНОК АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Ревин М. В.

Аспирант, 2 год обучения

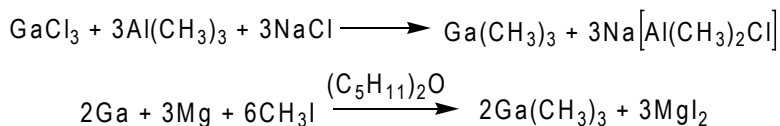
Кафедра химии нефти и нефтехимического синтеза, химический факультет

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

revinmaxim@rambler.ru

д. х. н., проф. Артёмов А. Н.

Применение триметилгаллия (ТМГ) как исходного материала в производстве полупроводниковых структур $A^{III}B^V$ химическим осаждением из газовой фазы (MOCVD) выдвигает ряд требований к методу синтеза ТМГ: наибольший выход целевого продукта, технологичность и высокий химический коэффициент $\alpha_{\text{хим}}$ разделения летучих электрически активных примесей — алкильных соединений элементов II, IV и VI групп. По нашему мнению, в настоящее время лишь два метода отвечают требованиям к получению исходного материала для полупроводниковой техники — синтез триметилгаллия из смеси порошков галлия и магния с йодистым метилом и синтез по обменной реакции между триметилалюминием $Al(CH_3)_3$ и хлоридом галлия $GaCl_3$ в присутствии хлорида натрия Na



Цель настоящей работы — выбор наиболее подходящего метода синтеза ТМГ, пригодного для использования в процессах МOCVD.

В ходе изучения реакции Ga/Mg смеси с CH_3I проведены исследования зависимости выхода целевого продукта — триметилгаллия от соотношения исходных веществ. Полученные результаты показали, что одним из главных факторов, определяющим выход триметилгаллия, является использование в процессе синтеза электронодонорного растворителя. В качестве такой активирующей добавки в наших опытах был использован амиловый эфир. Попытка проведения исследуемой реакции в инертном растворителе — декане в отсутствие эфира закончилась неудачей. При добавлении незначительного количества (0,3 моля на 1 моль галлия) амилового эфира, как иницирующего агента, реакция протекает очень энергично с **выходом триметилгаллия 52 %**. **Максимальный выход триметилгаллия 77 %** получен при проведении синтеза в растворе амилового эфира с мольным соотношением реагентов Ga: Mg: $\text{CH}_3\text{I} = 1:3:6$.

При проведении обменной реакции нами было реализовано два варианта данного синтеза — без растворителя и в растворе инертного растворителя — декане. При проведении этих реакций, независимо от выбранного варианта, мы не заметили существенного изменения выхода конечного продукта, который находился на уровне 80%. Показано, что проведение реакции без растворителя технологически не очень удобно, так как в этом случае образуется очень густая реакционная масса, что не позволяет создать однородную реакционную смесь.

Анализ полученных образцов триметилгаллия на содержание электрически активных примесей проводился как методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, так и с помощью функционального контроля по электрофизическим параметрам эпитаксиальных слоёв GaAs, выращенных из исследуемых образцов.

Спектральный анализ показал, что во всех исследуемых образцах ТМГ присутствуют примеси Zn, Cd, Si, Sn, Sb с концентрацией на уровне 0,01—0,1 ppm. По результатам анализа исходных веществ и полученных образцов триметилгаллия рассчитаны химические коэффициенты разделения $\alpha_{\text{хим}}$ примесных электрически активных примесей, представленные в таблице.

Из полученных данных следует, что независимо от выбранного способа получения триметилгаллия в процессе синтеза происходит эффективное

разделение целевого продукта от наиболее важных, электрически активных примесей. Однако, измеренные значения подвижности и концентрации носителей заряда в эпитаксиальных слоях арсенида галлия показали, что данные электрофизические параметры слоёв GaAs, выращенные из триметилгаллия, полученного по обменной реакции на порядок выше по сравнению с аналогичными характеристиками слоёв GaAs, выращенных из триметилгаллия, синтезированного алкилированием Ga/Mg смеси йодистым метилом.

Таблица

Зависимость химического коэффициента разделения $\alpha_{\text{хим}}$ микроэлементов от метода получения триметилгаллия

Метод получения ТМГ	Химический коэффициент разделения $\alpha_{\text{хим}}$ микроэлементов				
	Zn	Cd	Si	Sn	Ca
$2\text{Ga}/3\text{Mg} + 6\text{CH}_3\text{I}$	47	57	48	916	37
$\text{GaCl}_3 + 3\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + 3\text{NaCl}$	53	68	40	120	30

Таким образом, проведённые исследования показали, что наиболее подходящим методом синтеза ТМГ, пригодного для использования в процессах МOCVD, является взаимодействие триметилалюминия со смесью хлоридов галлия и натрия в растворе инертного углеводородного растворителя.

Rh (II)-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ 2 Н-АЗИРИН-2-КАРБОКСИЛАТОВ С ЭТИЛ-ДИАЗОАЦЕТОАЦЕТАТОМ: ПУТЬ К СТАБИЛЬНЫМ 1-АЦЕТИЛ-2-АЗАДИЕНАМ

Ростовский Н. В.

аспирант, 1 год обучения

Сметанин И. А.

студент, 4 курс

кафедра органической химии, химический факультет

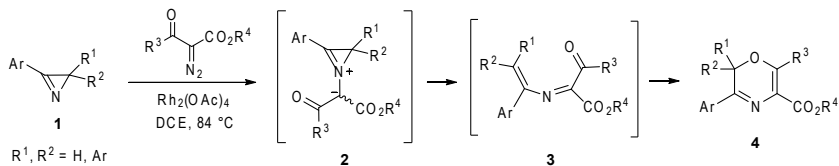
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

rostovskiinikola@mail.ru

д. х. н., проф. Новиков М. С.; д. х. н., проф. Хлебников А. Ф.

В настоящей работе проведено исследование синтетического потенциала недавно обнаруженной нами $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ -катализируемой реакции арилзамещенных 2 Н-азиринов **1** с эфирами ацилдиазоуксусных кислот [1]. Эта

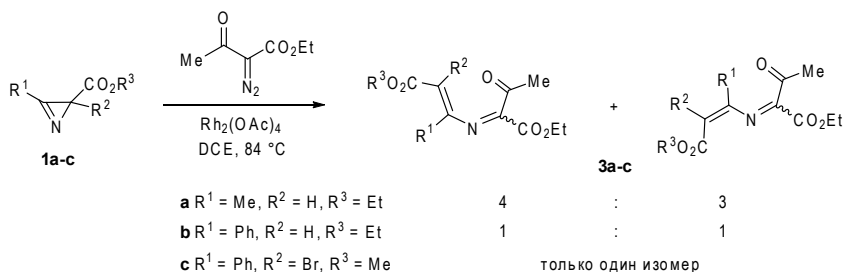
реакция протекает через нестабильные азириновые илidy **2**, легко раскрывающиеся в 1-ацил-2-азобутадиены **3**, которые, как правило, уже в процессе реакции (1,2-дихлорэтан, 84 °С) претерпевают быструю 1,6-электроциклизацию в 2-*H*-1,4-оксазины **4**.



Исходя из предположения, что π -акцепторные заместители при C^6 в промежуточных 1-окса-4-азагексатриенах могут существенно повышать их термодинамическую стабильность, замещенные 2-*H*-азирин-2-карбоксилаты могут рассматриваться в качестве потенциальных предшественников недоступных другими методами и неизвестных ранее устойчивых 1-ацил-2-азиринов.

Нами проведено экспериментальное и теоретическое исследование влияния алкоксикарбонильной группы во втором положении азиринового цикла на протекание $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ -катализируемой реакции с этилдиазоацетатом, а также на относительную стабильность и выходы 1-ацетил-2-азиринов **3** и оксазинов **4**.

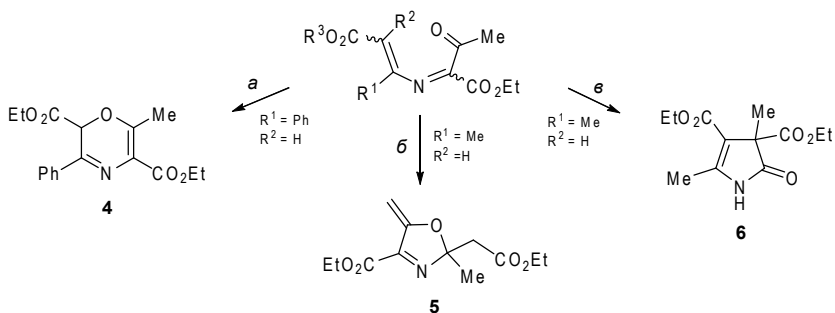
Показано, что азиринокрбоксилаты **1a-c** в условиях каталитического разложения этил-диазоацетата дают стабильные 1-ацетил-2-азирины **3a-c**.



Результаты компьютерного моделирования (DFT B3LYP/6—31G*) стадии изомеризации азириновых илidy **2 a, b** в соединения **3a, b** и стадии циклизации последних в соответствующие производные 1,4—2*H*-оксазинов показали повышение устойчивости 1-ацетил-2-азиринов к электроциклизации

ции при замене арильной группы при атоме С³ на алкильную, что полностью согласуется с экспериментом.

При исследовании термической стабильности синтезированных 1-ацетил-2-азадиенов **3** было обнаружено, что помимо циклизации в оксазины **4** (путь *a*) они могут претерпевать изомеризации в оксазолины **5** (путь *б*) и пирролиноны **6** (путь *в*), что зависит как от характера заместителей, так и конфигурации кратных связей. Обсуждаются механизмы этих превращений.



Литература:

- [1] Khlebnikov V.A., Novikov M.S., Khlebnikov A.F., Rostovskii N.V. *Tetrahedron Lett.*, **50** (47), 6509—6511 (2009).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (государственный контракт № 16.740.11.0442) и Российского фонда фундаментальных исследований (11-03-00186).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ ОКИСЕЙ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Сагитова А. В., Бондарь О. В.

Студент 5 курса

Химический институт им. А. М. Бутлерова, Биолого-почвенный факультет, КФУ,

г. Казань, Россия

sav.ksu@gmail.com

к. б. н. Абдуллин Т. И., к. х. н, Штырлин Ю. Г.

Неионные амфифильные блоксополимеры окисей этилена и пропилена (плуроники) являются перспективными полимерами для доставки лекарств в клетки человека. Включение лекарства в мицеллярную оболочку из плуроника повышает стабильность, растворимость лекарственного средства и улучшает его фармакокинетику. Молекулы плуроников оказывают множество эффектов на клетку и, в частности, помогают восстановить чувствительность клеток с множественной лекарственной устойчивостью к противоопухолевым препаратам. Важной задачей современной фармакологии является синтез новых модификаций плуроников и исследование их свойств.

В нашей работе плуроники L61 и L121 модифицированы концевыми карбоксильными группами в реакции с янтарным ангидридом. Строение аддуктов подтверждено с помощью ИК и C^{13} -ЯМР спектроскопии, а также данными кислотно-основного титрования. В случае плуроника L61 образовывался аддукт состава 1:1, а в случае плуроника L121 — аддукт состава 1:2.

По данным динамического светорассеяния модифицированные плуроники образуют однородные наноразмерные ассоциаты с дзета-потенциалом -28 и -63 мВ (рН 7) для плуроника L61 и L121 соответственно. Сравнительное исследование цитотоксичности на опухолевых линиях клеток человека показало, что карбоксилированные полимеры проявляют меньшую токсичность, но при этом в большей степени повышают чувствительность клеток к доксорубину, чем исходные плуроники.

На фоне исходных плуроников модифицированные полимеры более эффективно связывали доксорубин и родамин 6G и увеличивали их концентрацию в клетках, вероятно, вследствие электростатического взаимодействия между полимерами, несущими карбоксильные группы, и флуорофорами, содержащими протонируемые атомы азота. Этот эффект более выражен в случае модифицированного плуроника L121, молекула которого

имеет две карбоксильные группы в своем составе. Выяснено, что наряду с низкомолекулярными субстанциями карбоксилированные плуроники образуют комплексы с поликатионами, которые могут быть использованы для доставки нуклеиновых кислот в клетки.

НОВЫЕ ТИОСЕМИКАРБАЗИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ МОРФОЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Сатпаева Ж. Б.

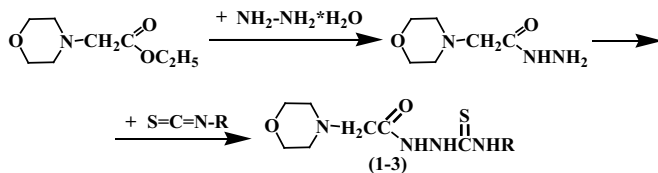
Магистрант, I курс

Институт органического синтеза и углехимии РК г. Караганда, Казахстан

e-mail: faziosu@rambler.ru

д. х. н., проф. Нуркенов О. А.

Производные тиосемикарбазида обладают весьма широким спектром биологической активности [1] и являются одними из наиболее распространенных на практике серосодержащих органических соединений. Одним из широко используемых классических методов получения тиосемикарбазида является взаимодействие изотиоцианатов с гидразидами. Нами изучена реакция конденсации аллил-, бензоил-, бромбензоилизотиоцианатов с гидразидом *N*-морфолинилуксусной кислоты в спиртовой среде при эквимолярных соотношениях реагентов. Синтез новых тиосемикарбазидов осуществлен в две стадии по следующей схеме:



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})-$ (1); $4\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})-$ (2); $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2-$ (3).

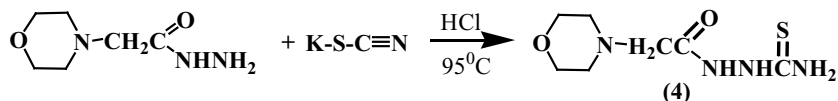
Выходы соответствующих тиосемикарбазидов (1—3) составляют 59–74%. Синтезированные тиосемикарбазидные производные (1—3) представляют собой кристаллы белого цвета, растворимые в полярных органических растворителях. Состав, строение, индивидуальность синтезированных соединений (1—3) подтверждены данными элементного анализа, ИК-, ЯМР¹Н-спектроскопией.

В ИК-спектрах синтезированных соединений (1—3) проявляется полоса поглощения в области 1140—1240 см⁻¹, характерная для —NH-CS груп-

пы тиосемикарбазидного фрагмента, полосы поглощения амидной группы C(O)NH появляются в области 1690—1675 см⁻¹ и — NH-группы в области 3390—3360 см⁻¹.

В спектре ЯМР¹Н аллилтиосемикарбазида N-морфолинилуксусной кислоты (3) сигналы метиленовых протонов морфолинового фрагмента прописываются в виде двух триплетов в области с центром 3,12 м. д. и 3,6 м. д. Амидные и тиоамидные N-H протоны также выписываются в области слабых полей в виде трех синглетов в области 9,65 м. д., 9,25 м. д. и 7,99 м. д. Метиленовые протоны NCH₂-фрагмента проявляются в области 4,32 м. д. в виде уширенного триплета. Метинный протон винильного фрагмента проявляется в виде сложного мультиплета в области 5,82 м. д. Метиленовые протоны того же винильного фрагмента проявляются двумя дублетами в области 5,04 м. д. и 5,13 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия J_{HH} = 17,3 Гц. Метиленовые протоны NCH₂-фрагмента проявляются в области 4,09 м. д. в виде уширенного триплета. Соотношение интегральных интенсивностей отвечает структуре (3).

С целью расширения арсенала биологически активных веществ производных тиосемикарбазидов осуществлен синтез монозамещенного тиосемикарбазидного производного взаимодействием гидразида N-морфолинилуксусной кислоты с роданидом калия по схеме:



Реакцию проводили в кислой среде (разб. раствор HCl) при 95 °С в течении 4-х часов. Продукт реакции (4) получен с выходом 57% с т.пл. 203—204 °С.

Таким образом, нами на основе физиологически активного гидразида N-морфолинилуксусной кислоты одностадийным изотиоцио-натным методом получены весьма перспективные в биологическом плане новые тиосемикарбазидные производные.

Литература:

- [1] Овсепян Т. Р., Диланян Э. Р. *Армянский хим. журн.* 37, 249—253 (1984).

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ МЕТОДОМ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ.

Сафронов С. П..

аспирант, 2 курс

кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза»

СамГТУ, Самара, Россия

koluchkin56@mail.ru

к. х. н., доцент Красных Е. Л.

В настоящее время всё больший интерес в качестве пластифицирующих добавок приобретают высококипящие сложные эфиры карбоновых кислот с различными спиртами: алифатическими, ароматическими, диоксановыми, многоатомными. Они отвечают всем требованиям, предъявляемых подобным добавкам. Основным промышленным способом получения эфиров является этерификация соответствующих кислот спиртами, либо переэтерификация спиртами других эфиров. При этом образуется сложная смесь эфиров разных кислот, и возникает проблема универсальной идентификации полученных веществ. Решить поставленную задачу возможно при помощи хроматомасс-спектрометрии. Однако, в базах масс-спектров ЭИ содержится лишь общая информация, не позволяющая точно идентифицировать эфиры.

Цель настоящей работы — идентификация сложных эфиров на основе жирных кислот и сложных эфиров на основе многоатомных спиртов методом хроматомасс-спектрометрии, выявление общих закономерностей фрагментации полученных сложных эфиров.

1. Синтез сложных эфиров на основе жирных кислот C_{15} — C_{22} проводили переэтерификацией их глицериновых эфиров, содержащихся в растительном масле, избытком алифатических спиртов C_1 — C_5 в присутствии щелочных катализаторов.

2. Синтез сложных эфиров на основе многоатомных спиртов и кислот C_1 — C_5 осуществляли путем азеотропной этерификации глицерина и этиленгликоля соответствующей кислотой при катализе H_3PO_4 .

Анализ структуры полученных эфиров проводили методом хроматомасс-спектрометрии на приборе Finnigan Trace DSQ с базой Nist 2002, Xcalibur 1.31. Sp 5.

Обработка результатов показала, что на масс-спектре для всех эфиров характерна высокая интенсивность иона, являющегося продуктом распада связи С-О ($m/z = 43$). При этом, фрагментация эфиров предельных жир-

ных кислот происходит преимущественно по связям, сопряженным с С-О, в то время как для эфиров непредельных кислот характерна фрагментация по углеводородной цепи. Для всех эфиров характерно протекание перегруппировки Мак-Лафферти как по спиртовой так и по кислотной части эфира в зависимости от их длины. Отличительным фактором фрагментации эфиров многоатомных спиртов является одновременный разрыв С-О и сопряженной С—С связи.

Таблица 1.

Интенсивность пиков (ионов) на масс-спектре метиловых эфиров жирных кислот, %.

Процесс*		1	2	3			4				5			
m/z		43	74	87	143	199	55	69	83	97	54	67	81	95
Предельные	метилпальмитат	80	100	62	11	5	27	22	16	3	5	4	2	8
	метилстеарат	64	100	53	7	2	31	12	7	7	—	1	—	—
	метилэйкозат	60	100	55	10	2	35	15	7	6	2	1	—	1
Непредельные	метиллинолат	73	44	20	—	—	100	53	43	25	22	38	26	14
	метилолеат	68	45	27	—	—	100	52	34	28	26	42	29	23

Таблица 2.

Интенсивность пиков (ионов) на масс-спектре эфиров многоатомных спиртов, %

Процесс*		1	2		3	6	
m/z		43	86	145	115	73	103
триэтанат глицерина		100	2	12	5	2	14
диэтанат этиленгликоля		100	16	—	—	5	3

*Процессы:

- 1 — Разрыв С—О связей с образованием ацилий-катиона.
- 2 — Перегруппировка Мак-Лафферти.
- 3 — Перегруппировка Мак-Лафферти с миграцией H.
- 4 — Разрыв С—С связи с образованием 1 двойной связи.
- 5 — Разрыв С—С связи с образованием 2 двойных связей.
- 6 — Одновременный разрыв С—С и С—О связей

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ 5-АМИНО-6-МЕТИЛУРАЦИЛА НА СВОБодно-РАДИКАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 1,4-ДИОКСАНА

Сахаутдинова Р. А., Сафиуллин Р. Л.

аспирант естественно-географического факультета БГПУ

г. Уфа, Россия, e-mail: jkupova@anrb.ru

научный руководитель Якупова Л. Р., к. х. н., с. н. с.

ИОХ УНЦ РАН, г. Уфа, Россия

Ранее [1] было показано, что 5-замещенные-6-метилурацилы в модельной системе инициированного радикально-цепного окисления 1,4-диоксана проявили себя как антиоксиданты. В настоящей работе было проведено измерение константы скорости ингибирования (fk_7) для 5-амино-6-метилурацила (АМУ):

Измерение fk_7 проводили манометрическим методом в модельной системе радикально-цепного окисления 1,4-диоксана при температуре 333 К [2]. За кинетикой процесса следили по поглощению кислорода с помощью универсальной манометрической установки, снабженной высокочувствительным дифференциальным датчиком давления.

В условиях нашего эксперимента для количественной оценки эффективности ингибирования применимо уравнение:

$$F = w_0 \cdot w^{-1} - w \cdot (w_0)^{-1} = fk_7 \cdot [\text{InH}]_0 \cdot (2k_6 \cdot w_i)^{0.5}$$

где w_0 и w — начальные скорости поглощения кислорода в отсутствие и в присутствии АМУ, соответственно, моль · (л · с)⁻¹; $[\text{InH}]_0$ — начальная концентрация АМУ, моль · л⁻¹; $2k_6$ и fk_7 — константы скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксидных радикалов 1,4-диоксана и на молекулах ингибитора, соответственно, л · (моль · с)⁻¹; f — стехиометрический коэффициент ингибирования.

Обработка экспериментальных результатов в рамках приведенного уравнения позволяет количественно оценить эффективность исследуемого соединения в качестве ингибитора окисления 1,4-диоксана. Константа скорости (fk_7) для АМУ измеренная нами составила $(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^5$ л · (моль · с)⁻¹ (при расчете принимали $2k_6 = 10^9$ л · (моль · с)⁻¹). Изучено влияние заместителей в 1, 3 и 5 положениях цикла на константу скорости ингибирования.

Литература:

- [1] Якупова Л. Р., Иванова А. В., Сафиуллин Р. Л., Гимадиева А. Р., Чернышенко Ю. Н., Мустафин А. Г., Абдрахманов И. Б., *Изв. АН, сер. хим.*, № 3, 507—511, (2010)
- [2] Якупова Л. Р., Хайруллина В. Р., Сафиуллин Р. Л., Герчиков А. Я., Баймуратова Г. Р., *КиК*, **49**, № 3, 387—391, (2008)
- [3]

К СИНТЕЗУ ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИНКАРБОКСИЛАТОВ (-КАРБОКСАМИДОВ) НА ОСНОВЕ ДИЭТОКСИФОСФОРИЛИРОВАННОГО ВАНИЛИНА

Скворцова Н. В.

магистр, 2 курс

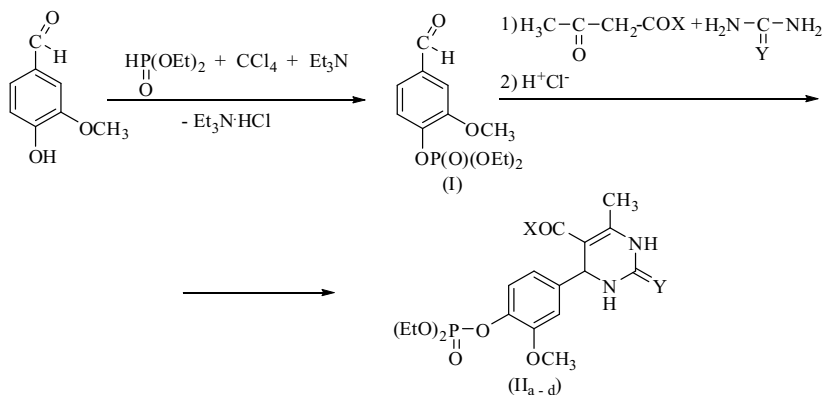
Кафедра органической химии и ХТОВ, химико-фармацевтический факультет,
ЧГУ им. Ульянова, Чебоксары, Россия

nataliaag25@mail.ru

к. х.н., доцент Васильева Т. В., к. х.н., доцент Осипова М. П.

Пиримидины и их производные являются важнейшими биологически активными гетероциклами, входящими в состав нуклеиновых кислот, витаминов, лекарственных препаратов широкого спектра действия. Среди методов синтеза известных пиримидиновых производных в последнее время внимание исследователей все чаще привлекает реакция Биджинелли, представляющая собой трехкомпонентный синтез с участием β-дикарбонильного соединения, альдегида и мочевины [1]. В то же время фосфорсодержащие альдегиды в этой реакции практически не изучены.

В продолжение работ по изучению биологически активных фосфорорганических соединений [2] нами проведено фосфорилирование природного альдегидофенола — ванилина — диэтилфосфитом в среде четыреххлористого углерода в присутствии триэтиламина (в условиях реакции Тодда-Атертона).



X = OEt, Y = O (a); X = OEt, Y = S (b); X = HN-C₅H₄N-S, Y = O (c); X = HN-C₅H₄N-S, Y = S (d)

Полученный не описанный ранее диэтоксифосфорилированный ванилин (I) конденсировали по Биджинелли с ацетоуксусным эфиром и 5-метил-1,3,4-тиадиазолиламидом ацетоуксусной кислоты, мочевиной (тиомочвиной) с образованием этил-4- (4-диэтоксифосфорилокси-3-метоксифенил)-6-метил-2-оксо (тиоксо)-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатов (II_{a-d}) с хорошими выходами (70%).

Состав и строение полученных соединений подтверждены данными ИК и масс-спектрологии.

Литература:

- [1] Вдовина С. В., Мамедов В. А. Усп. хим., **77**, 1091—1128 (2008).
- [2] Багров Ф. В., Васильева Т. В. Ж. Орг. Хим., **38**, 1364—1368 (2002).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦИНК (II)ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА КАК МОДЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЛИГАНДОВ//НУКЛЕОФИЛОВ/СУБСТРАТОВ

Соболев П. С.

аспирант II года обучения

кафедра молекулярной биологии, биологической и органической химии эколого-биологического факультета ПетрГУ, Россия, Республика Карелия, г. Петрозаводск
научный руководитель: д. х. н., профессор Андреев В. П.

e-mail: andreev@petrsu.karelia.ru

Комплексообразование цинк (II)тетрафенилпорфина (Zn-TФП) («экстраординация») имеет много общего с реакциями нуклеофильного замещения. Поэтому в качестве параметров, характеризующих нуклеофильность п-доноров, нами рекомендуется использовать константы устойчивости (K) комплексов Zn-TФП и величины смещения ($\Delta\lambda$) его максимумов полос поглощения в электронных спектрах (ЭСП) при координации с различными типами лигандов в хлороформе [1]. К настоящему времени нами спектрофотометрическим методом исследованы процессы комплексообразования Zn-TФП с пиридинами, анилинами и N-оксидами пиридинов, хинолинов, а также аминами и спиртами. Установлено, что во всех случаях Zn-TФП образует комплексы состава 1:1. В отсутствие стерических факторов между $\lg K$ комплексов Zn-TФП и $\Delta\lambda$, с одной стороны, а также величинами pK_{BH^+} лигандов в воде и σ -константами Гаммета заместителей в ароматическом кольце, с другой стороны, существуют линейные корреляции. Между константами скоростей реакций нуклеофильного замещения и количественными характеристиками процесса комплексообразования Zn-TФП с участием

пиридинов, анилинов, N-оксидов выявлены линейные зависимости (уравнение типа Гаммета). Для описания поведения аминов и спиртов требуется использование расширенного уравнения Тафта/Литвиненко.

Константы устойчивости комплексов, рассчитанные при различных температурах (в диапазоне 273—313 К), позволили определить термодинамические параметры их образования (ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0). Установлено, что в случае комплексообразования Zn-ТФП с пиридинами и аминами данные характеристики линейно коррелируют с $\lg K$, $\Delta\lambda$, pK_{BH^+} , σ -константами Гаммета заместителей в пиридиновом кольце и активационными параметрами реакций нуклеофильного замещения. Вычислено общее значение изоравновесной температуры ($T_{\text{изо}} = 196$ К), при которой изменение энергии Гиббса не должно зависеть от природы первичных аминов и пиридинов с заместителями в положениях 3 и 4. Процессы координации Zn-ТФП с анилинами и N-оксидами пиридинов и хинолинов, замещенными в 3- и 4-м положениях ароматического кольца являются изоэнтальпийными. По нашему мнению, сходное поведение N-оксидов пиридинов, хинолинов и анилинов обусловлено процессом sp^2 - sp^3 -перегибридизации, ранее доказанным для комплексов гетероароматических N-оксидов с трифторидом бора [2]. Данные Cambridge Structural Database [3] для анилинов, их солей и молекулярных комплексов подтверждают существование в них атома азота с различной степенью гибридизации (sp^2 - sp^3).

Следует отметить, что многие важнейшие биологические процессы (фотосинтез, дыхание, ферментативный катализ) протекают с участием металлопорфиринов благодаря их способности к экстраординации с разнообразными по своей природе электронодонорными лигандами. Мы предположили, что и при образовании фермент-субстратных комплексов момент взаимодействия между металлопорфирином (простетической группой фермента) и лигандом (субстратом) может существенным образом сказываться как на направлении, так и на скорости ферментативного превращения на данном этапе реакции или даже процесса в целом. Нами установлено, что между логарифмами констант скоростей одной из стадий взаимодействия пероксидазы хрена ($\lg k$) с м- и п-замещенными анилинами и $\lg K$, pK_{BH^+} , $\Delta\lambda$ и σ -константами выполняются линейные корреляции.

Таким образом, значения K и $\Delta\lambda$, определяемые для процесса координации Zn-ТФП с различными типами лигандов в хлороформе, могут быть использованы как в качестве параметров, характеризующих электронодонорную способность лигандов/оснований/нуклеофилов/субстратов, так и для расчетов (при наличии соответствующих корреляционных уравнений) кон-

стант скоростей и термодинамических параметров реакций нуклеофильного замещения и ферментативных превращений.

Литература:

- [1] Андреев В. П., Вапиров В. В., Нижник Я. П., Тунина С. Г., Соболев П. С. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 10. С. 1556—1563.
- [2] Андреев В. П., Вапиров В. В., Нижник Я. П., Алешина Л. А., Семенова Т. А. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 5. С. 830—840.
- [3] Cambridge Structural Database, 2010. (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ЖЕСТКОСТИ МОЛЕКУЛЫ 4-МЕТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-4'-н-БУТИЛАНИЛИНА

Соболева Ю. В.

Студент 4 курса

Кафедры органической и биологической химии,

биолого-химического факультета

ИвГУ, Иваново, Россия

tgvolkova@yandex.ru

к. х. н., доц. Волкова Т. Г.

Определение молекулярной структуры, установление закономерностей влияния молекулярной структуры термотропных жидких кристаллов на мезоморфные и физические свойства мезофаз, являются основными задачами физической химии жидких кристаллов.

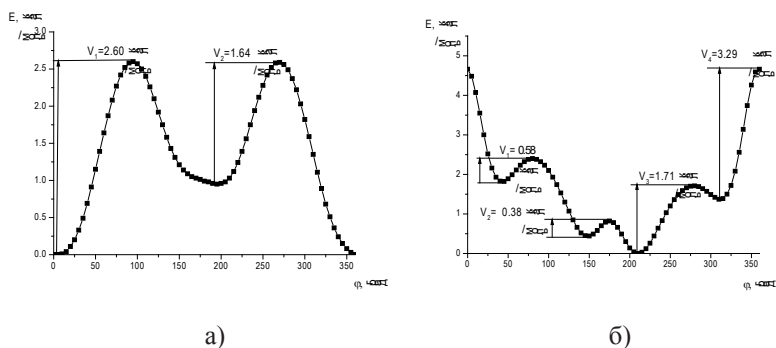
В исследовании молекулярного строения и конформационных свойств жидкокристаллических веществ, все чаще используются квантовохимические методы, позволяющие выявить особенности структуры и электронных свойств молекул, которые невозможно, крайне трудно или слишком дорого получить экспериментальными средствами.

Объектом исследования был выбран 4-метоксибензилиден-4'-н-бутиланилин (МББА), который всесторонне изучен и может быть использован в качестве некоего стандарта для проверки выдвигаемых гипотез и адекватности используемых методов исследования.

Оптимизация геометрии проводилась без наложения ограничений по типу симметрии (HF/6—31G**++ (GAMESS [1])).

На рис. представлены потенциальные функции внутреннего вращения бензольных колец в молекуле МББА.

Из рис. (а) видно, что бензольное кольцо, связанное с метокси-фрагментом, может вращаться прыжками на 180° вокруг своей оси, так как барьер вращения не превышает 2,6 ккал/моль (тепловая энергия $RT=0,6$ ккал/моль).



Потенциальная кривая внутреннего вращения вокруг второго бензольного кольца, имеет четыре минимума (рис. (б)). По результатам расчетов в наиболее вероятных конформерах торсионный угол равен $\pm 45^\circ$ и $\pm 135^\circ$. Величина барьеров вращения не превышают 1 ккал/моль, и в целом можно говорить, что характер вращения вокруг связи $N_{12}-C_5$ должен быть практически свободным. Величина барьера вращения вокруг связи C_2-C_{24} равна 1,6 ккал/моль, и вращение алифатической цепи не должно испытывать каких-либо затруднений.

Полученные нами данные о структуре метокси-группы согласуются с литературными данными [2]. Метокси-группа и бензольное кольцо лежат в одной плоскости, барьер вращения составляет примерно 7 ккал/моль. Структура стабилизирована за счет взаимодействия между p -электронами неподеленной пары атома кислорода и π -облаком бензольного фрагмента.

Вращение бутильной группы относительно бензольного кольца не испытывает каких-либо затруднений. Величина барьера вращения вокруг связи составляет 1,60 ккал/моль.

Таким образом, «нежесткость» молекулы МББА обеспечивается небольшой подвижностью бензольных колец и бутильной группы.

Проведенный впоследствии конформационный анализ показал, что все найденные в конформационном анализе значения торсионных углов соответствуют или очень близки минимумам потенциальных функций внутреннего вращения.

Работа выполнена при поддержке проекта Министерства образования и науки РФ «Развитие фундаментальных научных исследований в области создания функциональных наноматериалов в УНК «Химическая физика» Ивановского государственного университета и ИПХФ РАН» (РНП 2.2.1.1/11465)

Литература:

- [1] Gordon M. S., Schmidt M. W./In: Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years: Amsterdam, Elsevier, 2005. — P. 1167—1189.
 [2] Giricheva N. I., Girichev G. V., Levina Ju. S., Oberhammer H./J. Mol. Struct. **703**. P.55 (2004).

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 5-МЕТИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2-ТИОНА

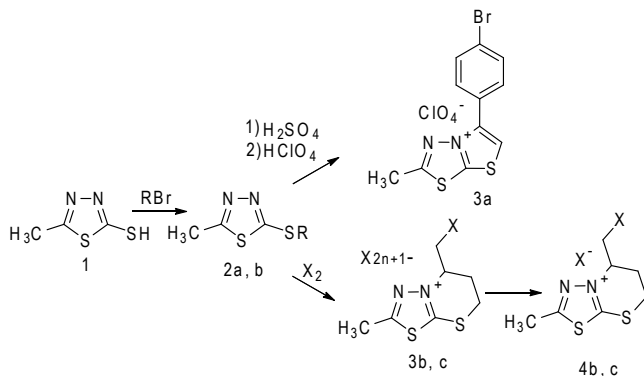
Судолова Н. М.

аспирант, кафедра органической химии, Химический факультет ЮУрГУ,
г. Челябинск, Россия.
natalyasudolova@mail.ru

Доктор химических наук, профессор Ким Д. Г.

Многие соединения ряда 1,3,4-тиадиазола обладают противомикробными и другими ценными свойствами [1]. Поэтому актуальным остается синтез новых потенциально биологически активных соединений данного ряда.

Взаимодействием 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиона (1) с галогенпроизводными в присутствии этилата натрия в этаноле нами синтезированы 2-(4-бромфенацилтио)-5-метил-1,3,4-тиадиазол (2a) и 2-метил-5-(2-бутенил)тио-1,3,4-тиадиазол (2b).



2a: R = CH₂COC₆H₄Br-*p*; 2b: R = CH₂CH₂CH=CH₂; 3b, 4b: X = I; 3c, 4c: X = Br; 3b, c: n=1, 2

Найдено, что при последовательном действии концентрированной серной и хлорной кислот на соединение 2a образуется перхлорат 5-

(4-бромфенил)-2-метил [1,3]тиазоло [2,3-*b*] [1,3,4]тиадиазолия (3 а), в результате замыкания тиазолиевого цикла и отщепления молекулы воды. В спектре ЯМР¹Н соединения 3 а присутствует сигнал протона SCH-группы при 8.49 м. д., что указывает на отщепление молекулы воды и образование ароматической системы.

Установлено, что при взаимодействии соединения 2b с бромом и иодом, образуются смеси полигалогенидов 5- (галогенметил)-2-метил-6,7-дигидро-5 *H*- [1,3,4]тиадиазоло [2,3-*b*] [1,3]тиазиния (3b, c). При обработке смеси полибромидов 3с ацетоном был получен бромид 5- (бромметил)-2-метил-6,7-дигидро-5 *H*- [1,3,4]тиадиазоло [2,3-*b*] [1,3]тиазиния (4 с). Иодид 5- (иодметил)-2-метил-6,7-дигидро-5 *H*- [1,3,4]тиадиазоло [2,3-*b*] [1,3]тиазиния (4b) был получен при взаимодействии смеси полииодидов 3b с NaI в ацетоне. Ранее 6,7-дигидро-5 *H*- [1,3,4]тиадиазоло [2,3-*b*] [1,3]тиазиниевая система синтезирована взаимодействием 5-метил-2-пренилтио-1,3,4-тиадиазола с галогенами [2]. В спектрах ЯМР¹Н соединений 4b и 4с мультиплеты, соответствующие ¹NCH-группе находятся при 4.89 и 5.15 м. д. соответственно.

Литература:

- [1] Vosooghi, M., Akbarzadeh, T., Fallah, A., Fazeli, M. R. Jamalifar, H., Shafiee A. J. Sci. I. R. Iran., V. 16. № 2. 145—151 (2005).
- [2] Ким Д. Г., Судолова Н. М., Слепухин П. А., Чарушин В. Н. Химия гетероцикл. соед. 11. 1744—1745 (2010).

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕТИНОВ В Rh₂(OAc)₄-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЯХ 2,3-ДИАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ 2*H*-АЗИРИНОВ С ДИМЕТИЛДИАЗОМАЛОНАТОМ

Суханова А. А.

магистр, 1 курс

Кафедра органической химии, химический факультет

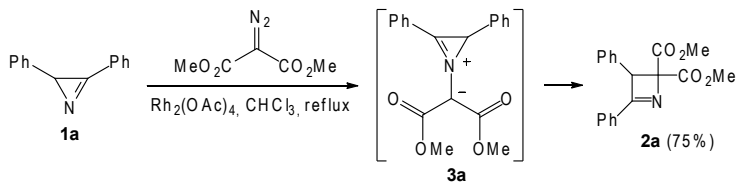
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

slazanna@mail.ru

д. х. н., проф. Новиков М. С., д. х. н., проф. Хлебников А. Ф.

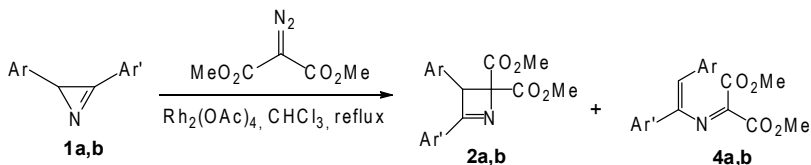
2 *H*-Азирины нашли применение в органическом синтезе в качестве синтетических блоков для получения различных азотсодержащих соединений, включая разнообразные пяти- и шестизвенные азотистые гетероциклы. Ранее на единственном примере была продемонстрирована возможность их

применения для синтеза четырехзвенных гетероциклов, труднодоступных 2,3-дигидроазетов. Так, в реакции 2,3-дифенил-2 *H*-азирина **1a** с диметилдизомалонатом, проведенной в присутствии $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, с хорошим выходом был получен азетин **2a**, продукт формального внедрения Rh (II)-карбеноида в азириновый цикл [1]. Было высказано предположение о промежуточном образовании в этой реакции нестабильного азириниевого илида **3a**.



С целью установления механизма и оценки синтетического потенциала этой реакции в настоящей работе проведено экспериментальное исследование $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ -катализируемого превращения 2,3-диарил-2 *H*-азиринов в азетины и теоретическое моделирование (DFT B3LYP/6—31G*) различных путей стабилизации илидов **3**.

Было обнаружено, что в реакциях азиринов **1a, b** даже при незначительной конверсии азирина помимо азетина **2a, b** в небольших количествах образуется 2-азадиен **4a, b**, причем соотношение этих продуктов (\square 12:1) сохраняется на протяжении всей реакции.



Ar = Ar' = Ph (**a**)

Ar = Ph, Ar' = 4-ClC₆H₅ (**b**)

Квантово-химические расчеты энергетических профилей процессов раскрытия илида **1** в *Z*, *E*-изомерные 2-азадиены, а также 1,3-электроциклизации в азабициклобутан, потенциальный предшественник азетина **2**, показали, что наиболее вероятным путем образования азетинов **2** является раскрытие илида **3** в *E*-азадиен в цисоидной конформации с последующей конротаторной электроциклизацией. Циклизация *Z*-азадиена **4** в азетин **2** имеет более высокий активационный барьер, чем и объясняется его присутствие в реакционных смесях.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (государственный контракт № 16.740.11.0442) и Российского фонда фундаментальных исследований (11-03-00186).

Литература:

- [1] Хлебников А. Ф., Новиков М. С., Амер А. А., Костиков Р. Р., Magull J., Vidovic D., *ЖОрХ*, 42, вып. 4, стр. 533—544 (2006).

ПРОДУКТЫ АЦЕТОНО-БУТИЛОВОГО БРОЖЕНИЯ КАК КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Супрун А. А.¹, Иващук А. С.²

¹ Студент гр. БВВ-1 м, 5 курс

² Ассистент, с. н. с., к. т. н.

Кафедра технологии органических продуктов, Институт химии и химических технологий, Национальный университет «Львовська политехника», Львов, Украина

e-mail: ivaschuk@polynet.lviv.ua

Научный руководитель: д. т. н., проф. Реутский В. В.

Предварительные исследования на кафедре технологии органических продуктов Национального университета «Львовська политехника» показали эффективность спиртов C_2-C_5 в роли высокооктановых добавок к бензинам. Таким образом целесообразно было исследовать продукты ацетоно-бутилового брожения — этанол (Et), изопропанол (i-Pr), *n*-бутанол (n-Bt), ацетон (Act), принимая во внимание относительную простоту процесса ацетоно-бутилового брожения.

Как свидетельствуют результаты экспериментов, добавка всех индивидуальных продуктов ацетоно-бутилового брожения — спиртов C_2-C_4 и ацетона — позволяет повысить октановое число (ОЧ) бензиновой смеси по сравнению с чистым исследуемым бензином.

Проведено исследование влияния трехкомпонентных добавок при различных объемных соотношениях, в состав которых входили продукты ацетоно-бутилового брожения — этанол, *n*-бутанол и ацетон. Изопропанол не исследовался как составная с целью упрощения композиционного состава присадки.

Как свидетельствуют результаты экспериментальных исследований, наивысшее октановое число бензиновая смесь имеет при добавке 10% трехкомпонентной присадки состава [Et: n-Bt: Act] = 1 : 3 : 4. Использование присадки при такой объемной концентрации позволяет повысить ОЧ топлива до 61,58, т. е. на 19,1% (рис. 1).

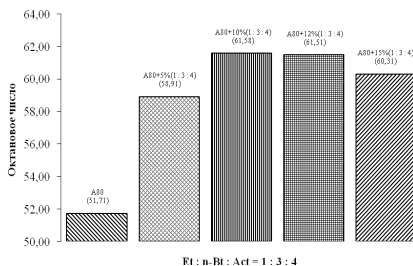


Рис. 1. Октановое число бензиновых смесей с добавкой [Et: n-Bt: Act = 1: 3: 4].

Учитывая то, что известные присадки к бензинам характеризуются нестабильностью и при хранении понижается октановое число моторных топлив — были проведены исследования стабильности оптимальной присадки. Для этого смесь бензина с 10% (об.) добавки [Et: n-Bt: Act] = 1: 3: 4 выдерживали в течение 14 дней. За время простоя исследуемой смеси показатели ОЧ бензина А80 с оптимальной присадкой [Et: n-Bt: Act] ухудшились на 0,58, что составляет 0,94% и вполне приемлемо для практического использования.

4- (2-ГИДРОКСИАРИЛ)-1,2,3-ТИАДИАЗОЛЫ — ИСХОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ БЕНЗО [b]ФУРАН-2-ТИОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Тепляков Ф. С.

Аспирант второго года обучения
Кафедра органической химии,
химическое отделение

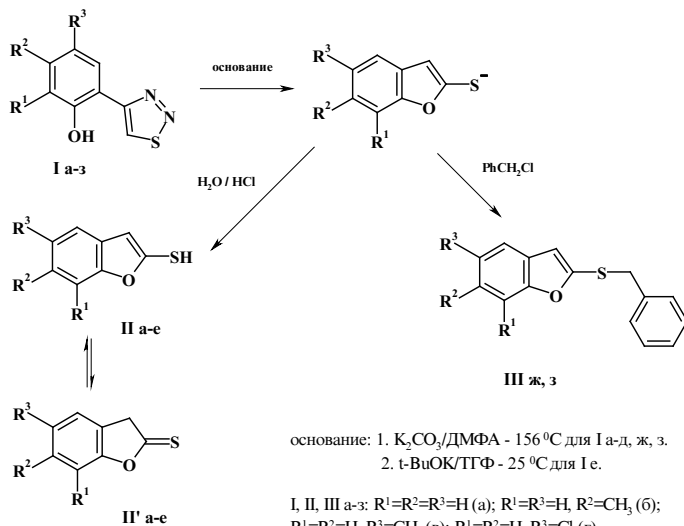
СПбГТИ (ТУ) им. Ленсовета, Санкт-Петербург, Россия dp.enter@rambler.ru
д. х. н., проф. Петров М. Л.

На основе реакции разложения 4- (2-гидроксиарил)-1,2,3-тиадиазолов **I a-z** под действием оснований разработан новый метод получения труднодоступных и малоизученных соединений — бензофуран-2-тиолов **II a-e**.

В растворах, при комнатной температуре бензофуран-2-тиолы существуют как в виде тиольной формы (**II a-e**), так и в виде таутомерной ей тионной формы (**II' a-e**). По данным спектров ЯМР¹ Н можно оценивать процентное соотношение тиольного (**II a-e**) и тионного (**II' a-e**) таутомеров.

Синтез бензофуран-2-тиолов с донорными заместителями в бензофурановом ядре, не дал результатов. Образование бензофуран-2-тиолат-ионов

было зафиксировано в момент его получения при помощи ацилирования (III ж, з).



основание: 1. K₂CO₃/DMФА - 156 °С для I а-д, ж, з.
2. t-BuOK/ТГФ - 25 °С для I е.

I, II, III а-з: R¹=R²=R³=H (а); R¹=R²=H, R³=CH₃ (б);
R¹=R²=H, R³=CH₃ (в); R¹=R²=H, R³=Cl (г)
R¹=I, R²=H, R³=Cl (д); R¹=NO₂, R²=H, R³=Cl (е)
R¹=R²=H, R³=OCH₂Ph (ж); R¹=R²=H, R³=OCH₂Ph (з).

Структура всех новых соединений была подтверждена методами ЯМР спектроскопии ¹H, ¹³C и масс-спектроскопии.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРАКАТЕХИНА С 4-ХЛОРМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНОМ

Тимофеева С. А., Юмакаева Ю. М.

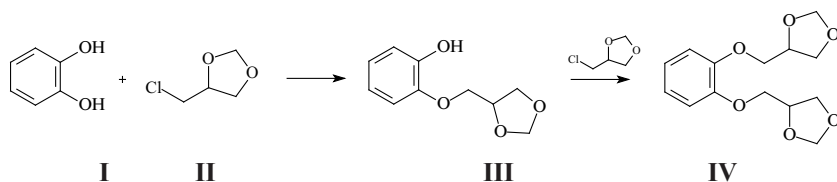
Аспирант, 3 курс, Кафедра «Охрана окружающей среды и рационального использования природных ресурсов», институт Техники и технологии сервиса, УГАЭС, г. Уфа, РФ,

e-mail: Timofeeva_s_a@mail.ru

(Научный руководитель чл.-корр. АН РБ, д. х. н., проф. Злотский С. С.)

Ранее нами было показано взаимодействие 4-хлорметил-1,3-диоксолана с замещенными фенолами, бензиловым и аллиловым спиртом в условиях межфазного катализа с образованием соответствующих простых эфиров с выходами более 90% [1].

Продолжая эти исследования мы провели О-алкилирование пиракатехина **I** циклическим формалем эпихлоргидрина **II**.



Влияние условий на О-алкилирование пиракатехина 4-хлорметил-1,3-диоксоланом

(0.01 моль (1.1 г) I, 0.01 моль (1.23 г) II, 0.0001 моль (0.03 г) ТЭБАХ, 0.02 моль (0.8 г) NaOH, 3.8 мл ДМСО, $T = 75-80^{\circ}C$)

Соотношение реагентов I: II	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход, %	
			III	IV
2:1	75—80	4	95	—
1:1	65—70	8	80	5
	75—80		88	8
	МВИ*	0.2	80	15
		0.4**	79	5
1:3	70—75	12	80	16
	МВИ*	0.5	40	57

*230 Вт

** 10 мл ДМФА, 0.02 (2.76 г) K_2CO_3

Селективность образования продуктов в значительной степени определяется условиями проведения процесса (растворитель, температура, соотношение реагентов). Исследовано влияние органических растворителей (ДМСО, ДМФА) на конверсию исходных веществ и селективность образующихся в ходе реакции соединений.

Использование МВИ, которое как известно способно стимулировать органические реакции [2], позволило снизить температуру реакции до комнатной, уменьшить продолжительность до 0,1—0,5 часа и повысить выходы соединения **IV** при соотношении реагентов 1:3.

Литература:

- [1] С. А. Тимофеева, Ю. М. Юмакаева, С. С. Злотский, И. Б. Грудников *БХЖ*, 17, № 3, С. 25—29 (2010).
- [2] Григорьев А. Д., Дмитриева Н. М., Ельцов А. В., Иванов *ЖОХ*, 67, Вып. 6, С. 1042. (1997)

ЭКСПЕРТНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ВНЕЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО СКРИНИНГА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Тиньков О. В.

аспирант кафедры химии и МПХ Естественно-географического факультета ПГУ им. Т. Г. Шевченко, Тирасполь, Приднестровье, Молдова tinkov84@mail.ru.

д. х. н., проф. Кузьмин В. Е.

В последнее время все острее становится проблема экологической опасности химических соединений ввиду их токсического влияния на человека и природу. Экологическая проблема приобрела глобальный масштаб [1].

Внеэкспериментальный скрининг с помощью экспертной системы, в ряде случаев, может заменить дорогостоящие и длительные токсикологические исследования.

Одним из важнейших элементов такой экспертной системы может служить электронная база данных по токсичности органических соединений, основной задачей которой является интеграция имеющиеся данных зарубежных и отечественных исследователей по токсичности химических соединений. На сегодняшний день в рамках создания экспертной системы разработана электронная база данных «Toxic v.1.1.5.», которая содержит информацию по токсичности, растворимости в воде, липофильности, химической структуре для 2035 различных органических соединений.

Вторым этапом создания экспертной системы является построение QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship) моделей для выборки соединений, полученных при помощи базы данных «Toxic v.1.1.5.».

Для описания молекулярной структуры были использованы 2D симплексные дескрипторы [2], расчет которых реализован в программе «Lattice & Simplex Modelling» (LSM). В качестве статистического метода формирования QSAR моделей был выбран метод частичных наименьших квадратов (PLS — partial least squares) [3], который хорошо зарекомендовал себя при решении QSAR задач [4]. В качестве степени токсичности веществ была выбрана общепринятая величина LD50 (мг/кг).

Получен ряд адекватных QSAR моделей, статистические показатели (R2-коэффициент детерминации для рабочей выборки (ws), Q2-коэффициент детерминации, вычисленный в рамках процедуры скользящего контроля, R2test- коэффициентом детерминации для внешней тестовой выборки (ts)) которых приведены в таблице.

№	Изучаемые органические соединения	Путь введения	Организм	Кол-во молекул в выборке (ws/ts)	R2	Q2	R2 test
1	Кислоты	внутрибрюшинно	крысы	59 (47/12)	0,930	0,847	0,839
2	Кислоты	перорально	мыши	109 (87/22)	0,875	0,710	0,678
3	Углеводороды и их галоген-производные	внутрибрюшинно	мыши	62 (49/13)	0,939	0,817	0,732
4	Нитро и аминокс ароматические	внутрибрюшинно	мыши	91 (72/19)	0,821	0,783	0,717
5	Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами	внутрибрюшинно	мыши	92 (73/19)	0,808	0,711	0,705
6	Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами	перорально	мыши	58 (46/12)	0,845	0,754	0,760

На основе QSAR моделей определены относительные влияния некоторых физико-химических и структурных факторов (липофильность, электроотрицательность и др.) на изменение токсических свойств органических соединений.

Помимо токсичности, важнейшими факторами, влияющими на экологическую опасность химических соединений, являются такие физические свойства как липофильность и растворимость в воде. В связи с этим, на сегодняшний день в рамках создания вышеуказанной экспертной системы разрабатываются QSAR модели, которые позволят предсказывать липофильность и растворимость в воде для новых, еще не синтезированных структур.

Литература:

- [1] Курляндский Б. А., Филев В. А. Общая токсикология, 10—11 (2002).
- [2] Kuz'min V., Artemenko A., Muratov E., Ж. Comput.-Aided Mol. Des., **22**, 403—421 (2008).
- [3] Rannar S., Lindgren F., Geladi P., Wold S., Ж. Chemom., **8**, 111—125 (1994)
- [4] Breiman L., Ж. Mach. Learn., **45**, 5—32 (2001)

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКОЕ РАСКРЫТИЕ ТРЕХЧЛЕННОГО ЦИКЛА (1S,2S)-ДИЭТИЛ 3-БЕНЗОИЛ-1,2-ДИЦИАНОЦИКЛОПРОПАН-1,2-ДИКАРБОКСИЛАТА

Тихонова Л. Ю.

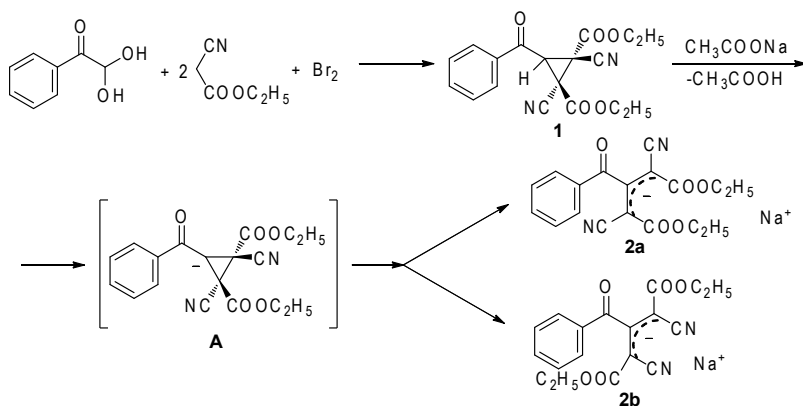
Студент 5 курс

Кафедра органической и фармацевтической химии, химико-фармацевтический факультет, ЧГУ им. Ульянова, г. Чебоксары, Россия

bardasov.chem@mail.ru

к. х. н. Бардасов И. Н.

3-Ацилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы показали высокую реакционную способность по отношению к различным нуклеофильным реагентам [1]. В результате проведения разнообразных экспериментальных исследований было выяснено, что в реакциях, протекающих с раскрытием циклопропанового кольца, на начальном этапе происходит образование 2-ацил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов. Предполагаемый механизм данных превращений включает генерацию циклопропильного карбаниона А, который претерпевает четырехэлектронное электроциклическое раскрытие цикла. Согласно правилам орбитальной симметрии этот процесс должен протекать конротаторно, что можно подтвердить экспериментально на примере производного циклопропана замещенного пятью различными электроноакцепторными группами. Для подтверждения предполагаемого механизма мы синтезировали неизвестный ранее (1S,2S)-диэтил 3-бензоил-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат **1** путем взаимодействия моногидрата фенолиглиоксила, цианоксусного эфира и брома.



Строение было доказано данными физико-химических исследований. Вовлечение его во взаимодействие с ацетатом натрия, как и предполагалось, привело к раскрытию циклопропанового кольца и образованию 2-бензоил-1,3-этилкарбоксо-1,3-дицианопропена натрия **2**, точное расположение заместителей в котором нам пока определить не удалось. Дальнейшие исследования предполагают установление точной структуры образующегося пропена, для подтверждения конротаторного раскрытия.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0335 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Литература:

- [1] Бардасов И. Н., Каюкова О. В., Каюков Я. С., Ершов О. В., Насакин О. Е., Тафеев В. А. Ж. Орг. Хим., **45**, 1340—1351 (2009).

РАСКРЫТИЕ 4-СПИРОЦИКЛОПРОПАНИЗОКСАЗОЛИДИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ГРУППЫ В ТРЕХЧЛЕННОМ ЦИКЛЕ, ЦИНКОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Tran Quang Tung

аспирант, 3 курс

кафедра органической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

quangtung1209@yahoo.com

д. х. н., проф. Молчанов А. П.

Известно, что изоксазолидины легко раскрывается по N-O связи при действии многообразных реагентов (H_2/Pd , H_2/Ni , $Zn/AcOH$, SmI_2 и т. д.) с образованием β -амино спиртов, последующая внутримолекулярная циклизация которых приводит к разнообразным классам интересных соединений, в том числе γ -лактонов и γ -лактамов.

В данной работе установлено, что при обработке 4-спироциклопропанизоксазолидинов **1 а-в** [1], содержащих две сложноэфирные группы в трехчленном цикле, цинком в уксусной кислоте образуются γ -лактоны **2 а-в**, содержащие циклопропановый фрагмент, с хорошим выходом. В этих условиях изоксазолидин **1 г**, имеющий метильную группу при атоме азота, не реагирует.

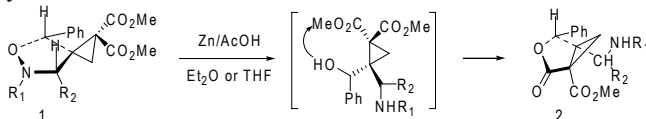
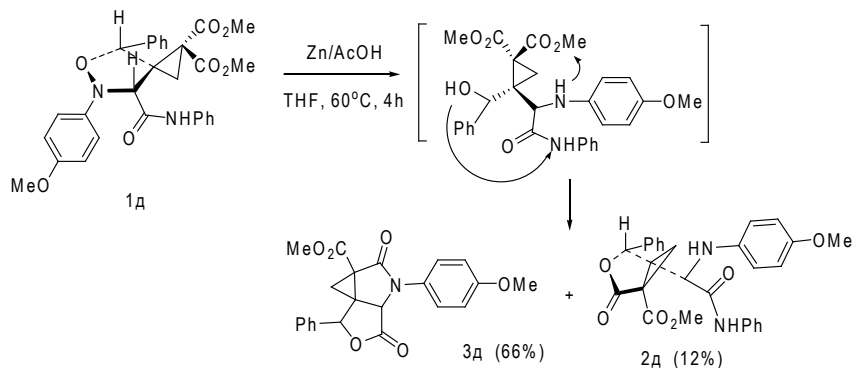


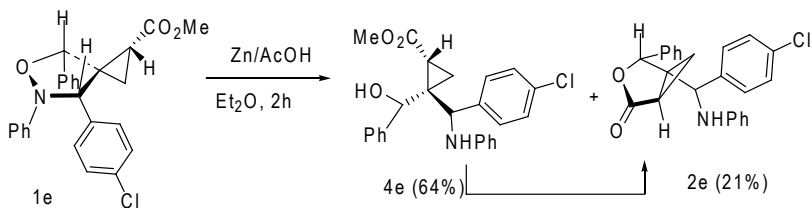
таблица 1.

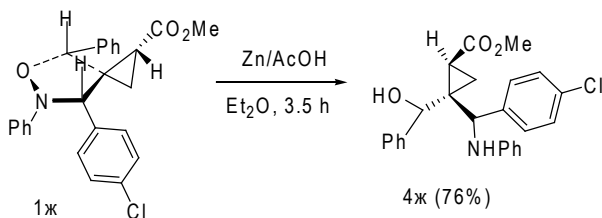
1	R1	R2	Условия	Выход 2/%
а	Ph	Ph	Et ₂ O, 36 °С, 4 ч	2 а /66
б	Ph	4-ClC ₆ H ₄	Et ₂ O, 36 °С, 5 ч	2 б /52
в	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄ NHC (O)	THF, 60 °С, 4 ч	2 в /58
г	Me	PhNHC (O)	THF, 60 °С, 6 ч	-

В случае изоксазолидина **1 д**, имеющего электронодонорный заместитель, кроме лактона **2 д** (выход 12%) выделен еще основной продукт **3 д** (выход 66%), который образуется в результате лактонизации и лактамизации соответствующего аминспирта.



4-Спироциклопропанноизоксазолидины **1 е** и **1 ж**, содержащие одну сложную группу, раскрываются, в основном, с образованием β-амино спиртов **4 е**, **4 ж** и побочного лактона **2 е**. Кажется, что в этих случаях процесс лактонизации протекает медленнее, чем раскрытие изоксазолидинов. В аминспирте **4 ж** гидроксильная и метоксилкарбонильная группы находятся в *транс*-положении относительно циклопропанового кольца, поэтому процесс лактонизации не происходит.





Литература:

[1] Tran Q. T., Diev V. V., Molchanov A. P., *Tetrahedron*, **67**, 2391, (2011)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТРИЭТИЛАМИНА ПОРТАТИВНЫМ ФЛЕШ-ДЕТЕКТОРОМ

Умарханов Р. У.

аспирант 2 го года обучения

кафедра физической и аналитической химии, ВГТА, Воронеж, Россия

rus_270487@mail.ru

профессор, д. х. н. Кучменко Т. А.

Химические сенсоры широко применяются в качестве детектирующих устройств во многих методах анализа, однако имеют ряд недостатков, например, неконтролируемый дрейф базовой линии, часто низкая чувствительность и селективность детектирования. Многих недостатков лишены устройства, работающие по принципу пьезокварцевого микровзвешивания (пьезорезонаторы, ПКР). Сенсоры на основе ПКР позволяют определять широкий диапазон концентраций — как следовых, так и значительно превышающих ПДК вредных газов. Для получения информации в режиме реального времени без пробоотбора и пробоподготовки для диагностики воздуха предложен миниатюрный флеш-детектор (FD) на основе ПКР, модифицированных наноматериалами.

FD — компактное, миниатюрное устройство на основе одного высокоселективного, чувствительного пьезосенсора. К преимуществам FD относятся: эргономичный и компактный дизайн, расширенный ассортимент пьезосенсоров, позволяющий подбирать, перенастраивать или калибровать устройство на разные газы; возможность накопления информации, как в собственной памяти, так и на съемном носителе информации (microSD), с последующей компьютерной обработкой результатов. Время отклика детектора — 5 с. Детектирование газов происходит в режиме самопроизвольной диффузии к поверхности пьезосенсора.

Для определения в воздухе следовых концентраций триэтиламина (ТЭА), широко применяющегося в производстве ракетного топлива, пластиков, смол, предложен **FD с высокочувствительным пьезосенсором, на основе комплексного сорбента с углеродными нанотрубками и азотнокислым цирконилом**, позволяющего определять его в смесях сложного состава на уровне ПДК. Оценены эксплуатационные характеристики пьезосенсора с комплексным сорбентом: воспроизводимось свойств от партии к партии, селективность к ТЭА и сопутствующим основным компонентам и примесям, дрейф базовой линии, оптимизированы условия измерения.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009—2011, г/к № П2264 от 13.11.2009 и в рамках гранта ФЦП «Инновации России», подпрограмма «У.М.Н.И.К» по теме «Газовый флеш-детектор на наноматериалах» ГК № 7472 р/10212 от 29.01.2010 г.

ХИРАЛЬНЫЕ ДИГИДРОКСИЦИКЛОПРОПАНОВЫЕ БЛОКИ ИЗ L-ВИННОЙ КИСЛОТЫ

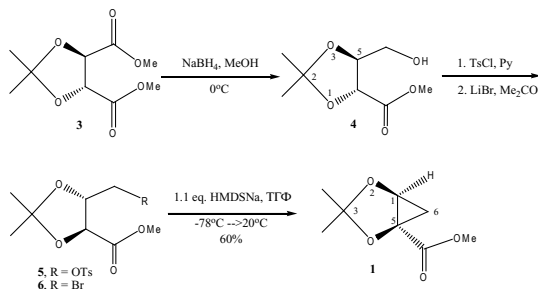
Халикова Г. М.,

аспирант II года обучения, кафедра физической химии,
химический факультет
fangim@anrb.ru

Ахметшина Д. З.

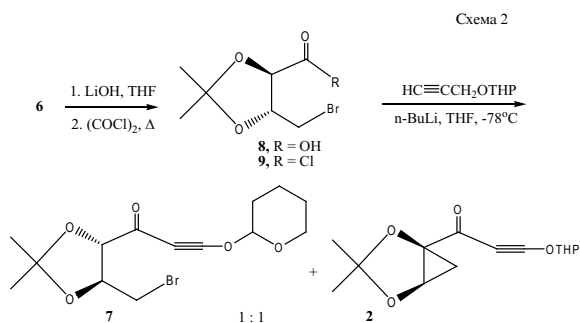
магистрант II года обучения, кафедра органической химии,
химический факультет
Башгосуниверситет, г. Уфа, Россия,
д. х. н., проф. Ф. А. Гималова (ИОХ УНЦ РАН)

Функционализированные производные гидроксициклопропана представляют интерес как связующие элементы и блоки в направленном синтезе [1]. В данной работе мы описываем синтез новых хиральных производных дигидроксициклопропана **1** и **2** на основе доступной L-винной кислоты. Схема синтеза соединения **1**, приведенная ниже, исходит из известного ацетонида диметилового эфира L-винной кислоты **3**, который при восстановлении NaBH_4 с умеренным выходом дает спирт **4** [2]. Последний через тозилат **5** превратили в ключевой бромид **6**, из которого продукт внутримолекулярной циклизации **1** образуется при действии гексаметилдисилазида натрия в ТГФ с выходом 60—70%.²



Стереохимия вновь образующегося хирального центра **1** контролируется не затрагиваемым в ходе циклозамыкания С⁵-центром в бромиде **5**, поскольку при аннелировании соединения **5** в циклопропан **1** с топологией бицикло [3.1.0]гексана транс-сочленение колец крайне неблагоприятно.

Соединение **2** образуется наряду с продуктом **7** при алкилировании хлорангидрида **9**, полученного гидролизом бромэфира **6** и последующей реакцией кислоты **8** с оксалилхлоридом, **Li**-производным тетрагидропирилового эфира пропаргилового спирта (схема 2). Структура циклопропановых производных **1** и **2** доказана спектральными методами.



Литература:

- [1] Salaun J. *Chem. Rev.*, **89**, 1274 (1989).
- [2] Batsanov A. S., Begley M. J., Fletcher R. J., Murphy J. A., Sherburn M. S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, 1281—1294 (1995).

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИГИДРОКСИЦИКЛОГЕПТАНА — ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ГЛИКОЗИДАЗ И ИНОЗИТФОСФАТАЗ

Хлевин Д. А.

Аспирант, 2 год обучения

Кафедра органической химии, химический факультет

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

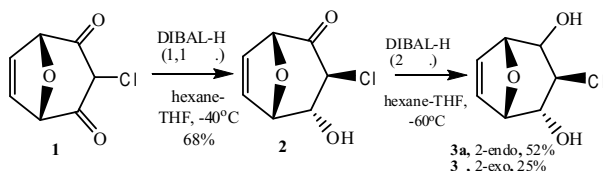
hlevin@mail.ru

Д. х. н., академик РАН Зефилов Н. С.

Известно, что многие производные циклогептана являются ингибиторами гликозидаз, например, алкалоиды тропанового ряда и производные гомоинозита [1], особенно в присутствии аминогрупп [2]. Кроме того, некоторые соединения являются конкурентными ингибиторами инозитмонофосфатазы [3]. В то же время низкая синтетическая доступность полигидроксициклогептанов затрудняет исследование их биологической активности.

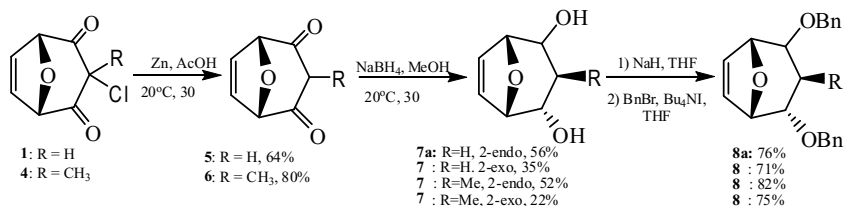
В связи с этим нами предложен новый стереоселективный подход к синтезу производных гомоинозита, позволяющий получать серию соединений этого класса с заданной стереохимией гидрокси-групп. В качестве ключевого превращения для построения семичленного цикла используется реакция Дильса-Альдера фурана с тетрахлорциклопро-пеном, приводящая после гидролиза продукта к дикетону (**1**) [4].

Высокая кислотность дикетона (**1**) затрудняет его восстановление обычными комплексными гидридами (NaBH_4 , LiAlH_4), поэтому нами была предложена двухстадийная методика восстановления диизобутил-алюмогидридом (DIBAL-H). На первой стадии был получен кетоспирт (**2**), на второй выделено в индивидуальном виде два изомерных диола (**3 а**) и (**3 б**), структура которых доказана методами РСА и ЯМР [5]:

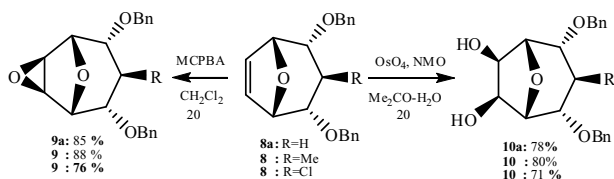


Кроме того, нами был получен метилдикетон (**4**), а также проведено дехлорирование дикетонов (**1**) и (**4**) в системе цинковая пыль — уксусная кислота с образованием дикетонов (**5**) и (**6**). В отличие от соединения (**1**), дикетоны (**4**)- (**6**) с высоким выходом восстанавливаются боргидридом натрия.

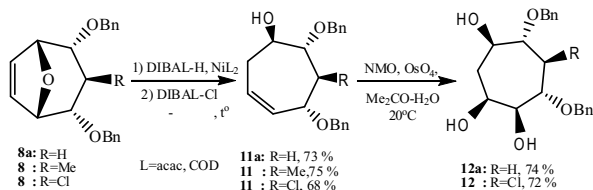
Полученные в результате данной реакции индивидуальные изомеры диолов (7) были превращены в бензиловые эфиры (8):



Ди-эндо-изомеры полученных бензиловых эфиров были введены в реакции эпоксицирования и *син*-гидроксилирования. Функционализация двойной связи во всех случаях происходит стереоселективно с образованием *экзо*-продуктов (9) и (10):



Также было исследовано раскрытие кислородного моста в соединениях (8) при действии DIBAL-H в присутствии комплексов никеля. Оптимизация методики позволила получить производные циклогептана (11) с высокими выходами с сохранением двойной связи. Также было показано, что гидроксилирование полученных соединений проходит стереоселективно с образованием единственного изомера (12):



Литература:

- [1] Bleriot Y., Giroult A., Mallet J-M., Rodriguez E., Sinay P. *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**, 2553 (2002).

- [2] Gravier-Pelletier C., Maton W., Dintinger T., Tellier C., Le Merrer Y. *Tetrahedron*, **59**, 8705 (2003).
- [3] Pietre S., Andre C., Chana M., Piriou F., Raboisson P., Rondeau J., Schelcher J., Zimmermann, P., Ganzhorn A. *J. Med. Chem.*, **40**, 4208 (1997).
- [4] Law D. C., Tobey S. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2376 (1968).
- [5] Tofeenko V.A., Aslanov L.A., Proskurnina M. V., Sosonyuk S.E., Khlevin D.A. *Acta Cryst. E.*, **65**, 1580 (2009).

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НОВОЛАЧНЫХ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Целюх Е. И.

студент, 4 курс

Кафедра химической технологии переработки пластмасс,
институт химии и химической технологии,
НУ «Львовская политехника», Львов, Украина
vkrasinsky82@gmail.com
к. т. н., ассистент Красинский В. В.

В связи с широким применением феноло-формальдегидных смол (ФФС) в промышленности и в быту в настоящее время возникла необходимость в получении новых видов фенопластов, которые имеют высокие физико-механические показатели и универсальный комплекс свойств, при эксплуатации в различных условиях. Одним из путей оптимизации свойств полимерных материалов есть их модификация. Она заключается в управляемом изменении химического строения и физической структуры полимеров.

Для модификации феноло-формальдегидных смол использовали поливинилпирролидон (ПВП). Перспективность его использования predetermined комплексом уникальных физико-химических свойств — это отменные адгезионные свойства, высокая поверхностная активность и ионизационная способность. Кроме традиционных направлений применения ПВП в медицине, фармацевтической и текстильной промышленности большое внимание уделяется разработке и исследованию свойств новых материалов на его основе. На данное время ведомости о сочетании феноло-формальдегидных смол и ПВП в полимерных композициях и, в частности, в клеевых композициях в литературных источниках отсутствуют.

Прогнозируемое изменение физико-механических свойств, в частности адгезионной активности ФФС, предусматривалось не столько от физических эффектов, вызванных уникальными свойствами ПВП, а, в основном, благодаря управляемому процессу химического взаимодействия ПВП

и ФФС. Поскольку отверждение смолы происходит в условиях высоких температур (150—180 °С) с учетом экзотермического эффекта, можно надеяться на реакцию между свободными гидроксильными группами ФФС и лактамными циклами ПВП. Это предвидение подтверждается рядом физических и химических методов исследований — дифференциально-термического анализа, ИК спектроскопии, химического титрования.

Проведенные исследования подтвердили возможность химической модификации новолачных феноло-формальдегидных смол поливинилпирролидоном при температурах высших за 120 °С. С помощью методов дифференциально-термического, ИК-спектроскопического анализов, а также с использованием модельных соединений, показано, что макромолекулы ФФС присоединяются к ПВП при участии свободных метоксильных групп ФФС новолачного типа и карбонильных групп в макромолекулах ПВП. Наличие метоксильных групп в структуре ФФС доказано ИК спектроскопией и химическим титрованием.

Следствием химического взаимодействия между макромолекулами ФФС и ПВП является изменение физико-механических и электро-изоляционных свойств ФФС.

В работе подтверждено, что химическая модификация ФФС поливинилпирролидоном способствует повышению адгезионных, электроизоляционных и физико-механических свойств отвержденных уротропином образцов, в частности повышает поверхностную твердость, прочность на сгибание и удельное объемное электрическое сопротивление повышаются в 2 раза, а адгезия к стеклу и металлу при этом возрастает больше, чем в 1,5 разы.

СИНТЕЗ НОВЫХ СОЛЕЙ ИМИДОВ ГУАРЕСКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ 3,5-ДИМЕТИЛ-1-ЦИАНОАЦЕТИЛПИРАЗОЛА

Чигорина Е. А.

аспирант

кафедра органической химии, химико-технологический факультет

¹ ГОУ ВПО «СОГУ им. К. Л. Хетагурова», Владикавказ, Россия

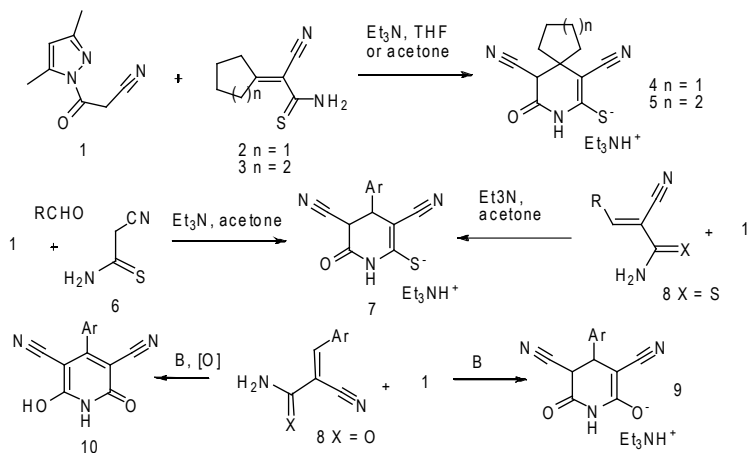
² ОАО «Институт пластмасс им. Г. С. Петрова», Москва, Россия

e-mail: echigorina@mail.ru

Научный руководитель: к. х.н. Доценко В. В.

3,5-Диметил-1-цианоацетилпиразол (**1**), легко доступный реакцией цианоацетгидразида и ацетилацетона, широко применяется в тонком органическом синтезе в качестве эффективного цианоацетилирующего агента.

Однако потенциал цианоацетилпиразола как метиленактивного нитрила до настоящего времени не был раскрыт в полной мере. Мы установили, что цианоацетилпиразол **1** легко реагирует по Михаэлю с непередельными тиоамидами **2,3** с образованием солей **4,5** — тиоаналогов имидов Гуарески.



Соединения **7**, 4-арильные аналоги, были успешно синтезированы модифицированной реакцией Гуарески альдегидов, пиразола **1** и цианотиоацетамида **6**. Введение в реакцию 2-цианоакриламинов **8** позволяет получить соответствующие соли имидов **7** и **9**, обычно недоступные по классической реакции Гуарески вследствие быстрого окисления до 4-арил-6-гидрокси-3,5-дицианопиридин-2 (1*H*)-онов **10** в условиях реакции.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ D, L-ЛАКТИДА \(\epsilon\)-КАПРОЛАКТОНОМ

Шалак К. Е.

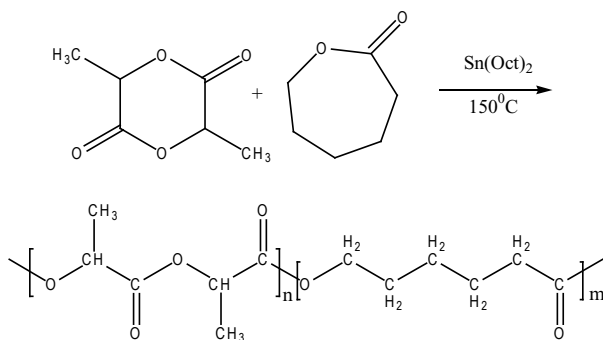
студентка, 1 курс магистратуры
 кафедра ВМС, химический факультет СПбГУ,
 Санкт-Петербург, Россия
 ksu-shalak@mail.ru
 к. б.н. Швед Ю. А.

Одним из наиболее широко изучаемых классов биodeградируемых полимеров, используемых в медицине, являются полиэфиры, синтезированной

ные из лактида, гликолида, капролактона и некоторых других мономеров. Поли-D, L-лактид — аморфный, прочный полимер, обладающий низкой эластичностью и высокой скоростью деградации. Физико-механические характеристики полилактида не удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к нему, как к материалу, используемому в биомедицинской отрасли. Именно поэтому чаще используются сополимеры на его основе. Так, введение капролактона в сополимер увеличивает эластичность материала, так как сам поликапролактон — высокоэластичный полимер. И полилактид, и поликапролактон — биосовместимые, биodeградируемые полимеры, продукты их разложения нетоксичны и легко выводятся из организма. Целью данной работы является синтез сополимеров на основе D, L-лактида и ϵ -капролактона для улучшения физико-механических характеристик материала.

Синтез проводили в расплаве, в запаянной ампуле при 150 °С в течение 96 часов, в качестве инициатора использовали октаоат олова.

Таким способом синтезировали сополимеры с различным молярным соотношением лактида и капролактона в исходной мономерной смеси — 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75; в этих же условиях были синтезированы гомополимеры — полилактид и поликапролактон. С помощью спектров ^1H ЯМР был охарактеризован состав полученных сополимеров и рассчитаны константы сополимеризации.



Из синтезированных полимеров методом полива из раствора были получены пленки и исследованы их деформационные свойства. Полилактид и образец с 5% содержанием капролактона в начальный период деформации ведут себя как упругое тело, деформация легко обратима. Пленки из 10 и 15%-ных сополимеров практически сразу легко вытягиваются при незначительной нагрузке. Пленки из 20 и 25%-ных сополимеров очень лип-

кие и плохо снимаются с подложки, что затрудняет дальнейшее их исследование и применение. Поликапролактон пленкообразующими способностями не обладает.

Введение звеньев ϵ -капролактона в сополимер уменьшает скорость деградации, поэтому дополнительно была исследована скорость деградации сополимеров с различным содержанием ϵ -капролактона. Пленки выдерживали в фосфатном буферном растворе (рН 7.4) в течение 5, 14, 28 дней при температуре 37 °С. Скорость деградации оценивали по убыли массы и молекулярной массы.

Из полученных данных следует, что введение капролактона значительно изменяет эластичность материала, и в то же время незначительно снижает скорость деградации сополимеров. Наиболее оптимальным сополимером для дальнейших целей (получение материала биомедицинского назначения) стал образец с 15% содержанием капролактона.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ α -ГИДРОКСИАМИНОАРИЛФОСФОНАТОВ

Шергольд И. А.

Аспирант, 1 курс

Кафедра органической химии, химический факультет, МГУ им. Ломоносова,

Москва, Россия

ilyashergold@yandex.ru

к. х. н., доц. Гулюкина Н. С.

Гидроксиаминофосфоновые кислоты и их производные являются биологически активными органическими соединениями, обладают гербицидными [1] и антисептическими свойствами [2, 3], проявляют бактерицидное и противомаларийное действие [4]. Также α -гидроксиаминофосфонаты могут быть использованы для получения α -аминофосфоновых кислот [5] (аналогов природных аминокислот).

На данный момент известен всего один способ синтеза α -гидроксиаминофосфонатов, дающий возможность получить оптически активные продукты [5]. Существенным недостатком этого метода является необходимость использования стехиометрического количества вспомогательного источника хиральности — природного углевода.

Нами впервые предложено получать оптически активные α -гидроксиаминоарилфосфонаты путем каталитического гидрирования оксимов α -оксоарилфосфонатов.

Исходные α -гидроксииминофосфонаты, содержащие в α -положении арильный (Ph, p -F-C₆H₄, p -Cl-C₆H₄, p -Me-C₆H₄) заместитель, были синтезированы по литературной методике фосфорилированием хлорангидридов соответствующих карбоновых кислот триэтилфосфитом с последующей конденсацией образующегося α -оксофосфоната с гидросиламином (Схема 1). Эта схема является одним из наиболее удобных и распространенных способов получения α -гидроксииминофосфонатов [6]. Полученные таким способом оксимины **3 а-г** представляют собой смесь (*E*)- и (*Z*)-изомеров. Индивидуальные, термодинамически более стабильные (*E*)-изомеры были получены обработкой смеси изомеров раствором хлороводорода в этаноле [7].

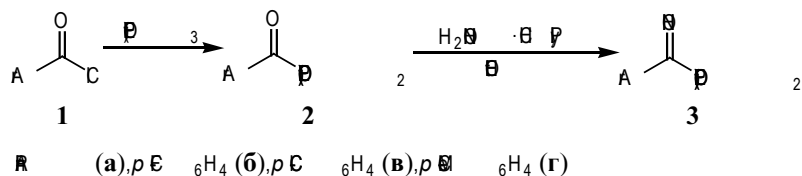


Схема 1. Синтез α -гидроксииминоарилфосфонатов

В поисках оптимальной каталитической системы на модельном субстрате **3 а** были исследованы различные предкатализаторы, хиральные лиганды, различные растворители, каталитические добавки кислоты, температурный режим реакции, давление водорода, проведено сравнение реакционной способности смеси (*E*)/(*Z*)-изомеров, образующейся при синтезе, и индивидуального (*E*)-изомера.

Массив собранных данных позволил определить оптимальные условия проведения реакции: гидрирование (*E*)-изомера модельного оксимины **3 а** водородом (50 атм) в присутствии каталитической системы Pd(OAc)₂/(*R*)-BINAP и (1*S*)-(+)-10-камфарасульфокислоты (CSA) при 60 °С приводит к целевому продукту **4 а** с выходом 92% и оптической чистотой 85% за 1 ч. Являясь кислотой Бренстеда, CSA протонирует оксим и активирует его, что значительно ускоряет процесс гидрирования (присоединения гидрид-аниона). Конечный результат представлен на Схеме 2.

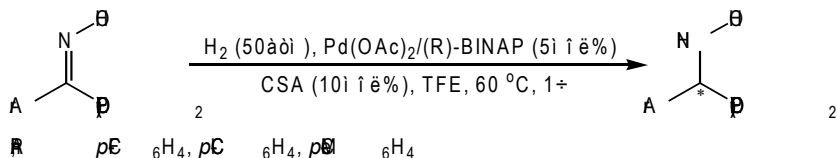


Схема 2. Энантиоселективный синтез α -гидроксиаминоарилфосфонатов

Литература:

- [1] Петров К. А., Трещалина Л. В., Чижов В. М. *Журн. Общ. Хим.*, **49**, 590—596 (1979).
- [2] Hashimoto M., Hemmi K., Takeno H, Kamiya T. *Tetr. Lett.*, **21**, 99—102 (1980).
- [3] Hemmi K., Takeno H, Hashimoto M., Kamiya T. *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 111—118 (1982).
- [4] Haemers T., Wiesner J., Busson R., Jomaa H., Van Calenbergh S. *Eur. J. Org. Chem.*, 3856—3863 (2006).
- [5] Huber R, Vasella A. *Helv. Chim. Acta*, **70**, 1461—1476 (1987).
- [6] Berlin K. D., Claunch R. T., Gaudy E. T. *J. Org. Chem.*, **33**, 3090—3095 (1968).
- [7] Breuer E., Karaman R., Goldblum A., Gibson D., Leader H, Potter B. V. L., Cummins J. H. *Perkin Trans. 1*, 3047—3057 (1988).

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ α -ИОДКЕТОНОВ

Шишкина Л. Ю.

Магистрант, 2 курс

Кафедра органической химии, химический факультет

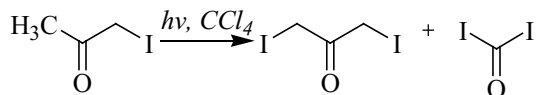
ИГУ, Иркутск, Россия

Milalud00@gmail.com

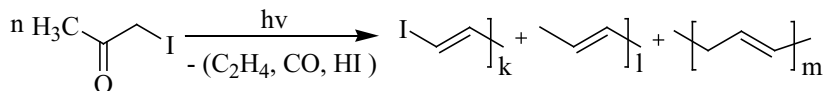
д. х. н., Шагун Л. Г.

С целью создания сопряженных макромолекулярных систем изучена фотохимическая реакция алифатических, ароматических и гетероароматических α -иодкетонов.

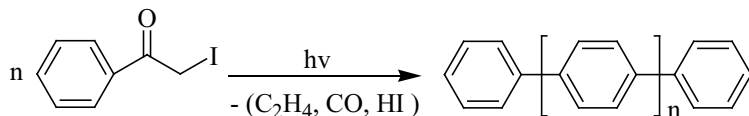
Нами установлено, что при фотолизе 1-иодпропан-2-она в токе аргона в присутствии CCl_4 неожиданно образуется 1,3-дииодпропан-2-он и ацетон (суммарный выход 90%). Это позволило разработать новый подход к синтезу 1,3-дииодацетона.



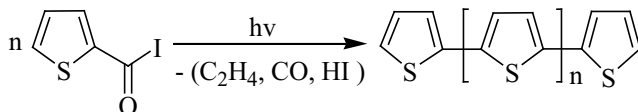
При проведении реакции в отсутствие растворителя фотолиз 1-иодпропан-2-она приводит к ранее неизвестным электропроводящим парамагнитным полимерам (концентрация парамагнитных центров порядка 10^{19} сп/г) и M_w 4100.



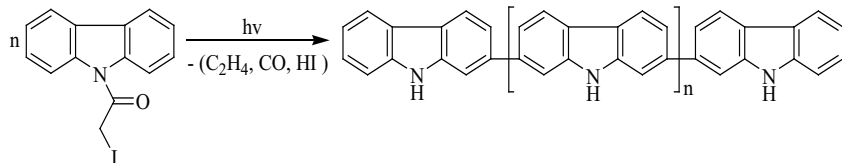
С целью получения макромолекулярных систем на основе ароматических соединений нами исследован фотолиз 2-иод-1-фенил-1-этанона. Установлено, что реакция протекает с элиминированием монооксида углерода, этилена и последующим образованием растворимых полифениленов M_w 1900.



Основные закономерности, характерные для фотолиза 2-иод-1-фенил-1-этанона в отсутствие катализатора и растворителя, сохраняются и в случае гетероароматических соединений. Так фотолиз 2-иод-1-(2-тиенил)-1-этанона приводит к политиюфенам M_w 3700. По данным ИК и ЯМР спектроскопии центрами полимеризации являются 2,5-положения тиюфенового кольца.

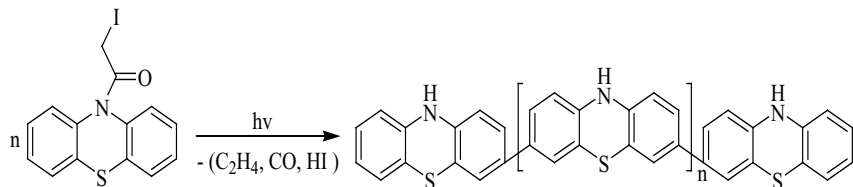


Обнаружено, что при УФ-облучении расплава 1-(9-Н-карбазол-9-ил)-2-иодо-1-этанона в атмосфере аргона и отсутствие растворителя первоначально образующийся 9-карбазильный радикал, восстанавливается до карбазола, а атом иода запускает радикальную полимеризацию в 2,7-положения карбазольного цикла с образованием растворимого поликарбазола M_w 1400.



При фотолизе расплава 2-иод-1-(10-Н-фентиазин-10-ил)-1-этанона в отсутствие катализатора и растворителя в атмосфере аргона происходит об-

разование растворимого 3,7-полифенотиазина с выходом 85 % и M_w 2163.



Образовавшиеся полимеры в процессе фотохимической реакции самодопируются иодом. Об этом свидетельствуют максимумы поглощения в области 293, 358 nm, характерные для триодид иона (I_3^-) в УФ спектре.

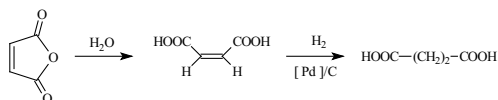
Важным преимуществом новой реакции является отсутствие катализатора и растворителя для образования С—С гетарильной связи, что открывает новый путь к полиариленовым и полигетероариленовым системам, уникальные свойства которых позволяют использовать их в качестве веществ и материалов для создания элементов, применяемых в оптике, микроэлектронике, лазерной технике.

ПОЛУЧЕНИЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАЛЕИнового АНГИДРИДА

Шумилин А. С. ¹, Ходоровская А. М. ²

¹ аспирант, 3 курс, ² магистрант, 1 курс
кафедра органической и биологической химии, факультет естественных наук, физической культуры и туризма
ТГПУ им. Л. Н. Толстого, Тула, Россия
shumilin-as@mail.ru
д. х. н., профессор Шахкельдян И. В.

Янтарная кислота является ценным химическим продуктом для пищевой, фармацевтической промышленности и сельского хозяйства. Одним из промышленных методов синтеза высококачественной янтарной кислоты является гидрирование малеинового ангидрида в водной среде на суспендированных палладиевых катализаторах.



В связи с постоянно растущими ценами на благородные металлы, в том числе на палладий, актуальным является создание и испытание каталитических систем с минимальным содержанием палладия. Эксперименты по сравнительной оценке катализаторов проведены на лабораторной кинетической установке высокого давления. Нами исследовано несколько катализаторов, полученных адсорбцией на уголь: а) H_2PdCl_4 с дальнейшим восстановлением формалином с содержанием Pd в катализаторе 0,8, 0,6 и 0,4% масс.; б) полихлоргидроксикомплексов палладия с содержанием Pd 0,8 и 0,5%; в) полихлоргидроксикомплексов палладия с последующим модифицированием соединениями никеля и/или железа содержанием Pd 0,2 и 0,1%. Для всех катализаторов изучена их активность в процессе гидрирования, стабильность при хранении в течение длительного времени, а также количество циклов повторного использования без регенерации. По результатам проведенных исследований и оценки технико-экономических показателей был выбран оптимальный катализатор, полученный адсорбцией полихлоргидроксикомплексов палладия, модифицированный водорастворимыми соединениями железа, с содержанием Pd 0,1% и Fe 0,3% от массы носителя. Изучены кинетические закономерности гидрирования малеинового ангидрида на оптимальном катализаторе. Исследована зависимость скорости гидрирования от дисперсности зерен катализатора и его концентрации, температуры процесса, скорости перемешивания, давления водорода, концентрации субстрата.

Таким образом, выявлены оптимальные условия получения янтарной кислоты из малеинового ангидрида гидрированием в трехфазной системе на низкопроцентном палладиевом катализаторе.

Авторы выражают особую благодарность за помощь в обсуждении результатов работы зав. кафедрой органической и биологической химии ТГПУ им. Л. Н. Толстого д. х.н., профессору Ю. М. Атрощенко.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА β -ПИНЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ФЕНОЛЯТА АЛЮМИНИЯ

Шумова О. А.

аспирант, 3-й год обучения

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

chukicheva-iy@chemi.komisc.ru

к. х.н., доцент Чукичева И. Ю.

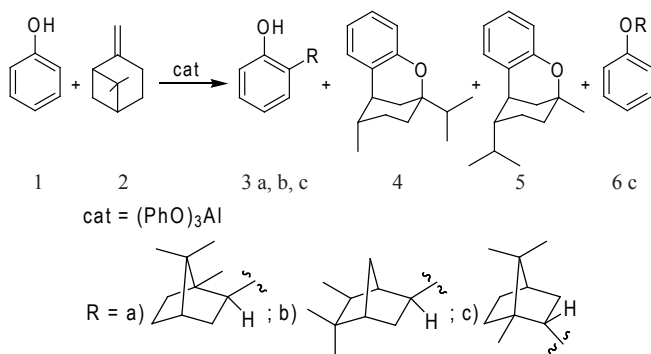
Известно алкилирование фенолов β -пиненом с использованием кислотных катализаторов, таких как кислоты Льюиса и цеолиты [1]. Некоторые

производные β -пинена обладают противовоспалительными, противогрибковыми, противомикробными, противовирусными и противоопухолевыми свойствами [1—7]. Например, 2,10-эпоксипинан (эпоксид β -пинена), является промежуточным соединением для получения ряда медицинских, технических и парфюмерных препаратов [8], а некоторые полимеры на основе β -пинена обладают фотопроводящей активностью [9].

Ранее было осуществлено алкилирование фенола α -пиненом в присутствии фенолята алюминия с получением эфиров хроманового типа [10]. Кроме того, было исследовано алкилирование фенолята алюминия β -пиненом, результатом которого также является высокий выход продуктов хроманового типа.

В данной работе приведены результаты алкилирования фенола (1) β -пиненом (2) с использованием $(\text{PhO})_3\text{Al}$ в качестве катализатора при температуре реакции 160 °С (схема 1). Было показано, что при эквимольном соотношении исходных реагентов в основном образуются эфиры хроманового типа 4 и 5 с общим выходом 77% и *ortho*-алкилированный фенол с изоборнильной структурой терпенового заместителя (3 а) (14%). При использовании избытка фенола также были получены соединения хроманового типа 4 и 5 (38%) и *ortho*-изоборнилфенол (19%). Особенностью алкилирования фенола с избытком β -пинена является образование соединений с борнильной структурой терпенового заместителя 3 с (48.5%) и 6 с (35%), которые не были получены в случае алкилирования фенолов камфеном. В дальнейшем возможен направленный синтез терпенофенолов при использовании полученных результатов.

Схема 1



Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (проект № 09-П-3—1010).

Литература:

- [1] Marek Majewski, Nicholas M. Irvine, Gary W. Bantle. *J. Org. Chem.*, **59**, 6697—6702 (1994).
- [2] NCCLS. In Reference Method for Broth Dilution, Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts; Approved Standard M27-A. *National Committee on Clinical Laboratory Standards*, **17**, 9 (1997).
- [3] NCCLS. In Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria that Grow Aerobically M7-A5. *National Committee on Clinical Laboratory Standards*, **20**, 2 (2000).
- [4] NCCLS. In susceptibility testing of Mycobacteria, Nocardia, and other aerobic actinomycetes; tentative standard, 2nd edition, M24-T2. *National Committee on Clinical Laboratory Standards*, **20**, 26 (2000).
- [5] S. G. Franzblau, R. S. Witzig, J. C. McLaughlin, P. Torres, G. Madico, A. Hernandez, M. T. Degnan, M. B. Cook, V. K. Quenzer, R. M. Ferguson, R. H. Gilman. *J. Clin. Microbiol.*, **36**, 362 (1998).
- [6] J. Mikus, Steverding D. *Parasitol. Int.*, **48**, 265 (2000).
- [7] G. Ma, S. I. Khan, M. R. Jacob, B. L. Tekwani, Z. Li, D. S. Pasco, L. A. Walker, I. A. Khan. *Antimicrob. Agents Chemother.*, **48**, 4450 (2004).
- [8] Патент RU 2303034 C1. 20.07.2007. Бюл. № 20/Бахвалов О. В., Фоменко В. В., Салахутдинов Н. Ф. (2007).
- [9] Patent Def. Publ. U. S. Pat. Off. T. US 889020 19710831/Stanton, Oris L. (1971).
- [10] И. Ю. Чукичева, А. В. Кучин. *Российский химический журнал*, **48**, № 3, 21 (2004).

**ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОНИТРИЛОВ С АМБИДЕНТНЫМИ N, N-,
N, O- И N, S-НУКЛЕОФИЛАМИ**

Якиманский А. А.

студент, 2 курс

кафедра ФОХ, Химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

yakimanskii@yahoo.com

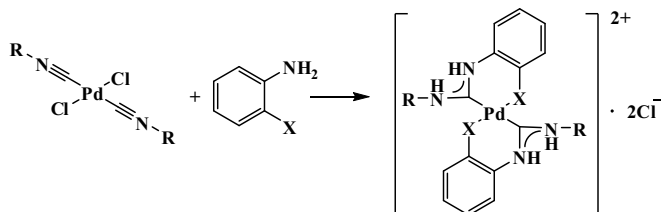
д. х. н. Боярский В. П.

Бис-изонитрильные комплексы хлорида палладия (II) являются источником получения различных продуктов моно- и ди-присоединения путем нуклеофильной атаки по атому углерода изонитрильного лиганда. При использовании в реакции присоединения амбидентных нуклеофилов образуются хелатные комплексы, структура которых может включать как один [1], так и два [2] хелатных цикла, получающихся в результате атаки бис-изонитрильного комплекса одной или двумя молекулами нуклеофила, соответственно. Так

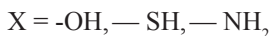
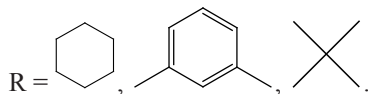
как продукты подобных реакций способны проявлять каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания [1], которая различается для этих двух типов хелатов, представляет интерес исследование зависимости структуры образующегося комплекса от природы нуклеофила.

В ходе данной работы было изучено взаимодействие *N*, *N*, *N*, *O*- и *N*, *S*- амбидентных нуклеофилов с бис-циклогескилизонитрильным, бистретбутилизонитрильным и бис-ортоксилыльным комплексами хлорида палладия (II).

Был проведен ряд реакций по следующей схеме:



где:



Продукты, полученные в ходе синтеза, были охарактеризованы при помощи комплекса физико-химических методов анализа (ИК-, ЯМР¹H- и ЯМР¹³C-спектроскопия и масс-спектрометрия).

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (мероприятие 1.2.1, госконтракт П-676 от 20.05.2010) и за счёт грантов СПбГУ на проведение НИР в 2011—2013 гг. и РФФИ № 11—03—00048.

Литература

- [1] Slaughter LeGrande M. *Comments on Inorg. Chem.*, **29**, 46—72, (2008).
 [2] Tskhovrebov A. G., Luzyanin K. V., Kuznetsov M. L., Sorokoumov V. N., Balova I. A., Haukka Matti, and Kukushkin V. Yu. *Organometallics*, **30** (4), 863—874 (2011)

ВЛИЯНИЕ ИМИНОДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ НА ГИДРАТАЦИЮ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНОГО И ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНО- ЦЕМЕНТНОГО ВЯЖУЩИХ

Яковлев А. А.

Студент, 2 курс магистратуры
Кафедра неорганической и аналитической химии,
химико-технологический факультет

ТвГУ, Тверь, Россия

E-mail: Alekseich_45@mail.ru

д. х. н., профессор Никольский В. М.

Комплексоны, производные дикарбоновых кислот, находят применение в различных отраслях промышленности. Например, в рецептурах водосмываемых флюсов при пайке металлов, как замедлитель гидратации гипсового вяжущего, в составе антианемического препарата, в качестве ростостимулирующего препарата. Целью работы является изучение возможности использования иминодиантарной кислоты в качестве добавки-замедлителя гидратации известково-песчаного вяжущего (ИПВ) и известково-песчано-цементного вяжущего (ИПЦВ). Результаты исследований представлены в таблице:

Состав	Температура воды затворения, °С	Добавка комплексона, % мас.	Период «торможения», мин	Время достижения температуры 80 °С, с
ИПВ	20	Нет	–	135
ИПВ	20	0,6	60—195	390
ИПВ	25	Нет	–	113
ИПВ	25	0,6	45—180	315
ИПЦВ	20	Нет	–	405
ИПЦВ	20	0,6	60—390	840
ИПЦВ	25	Нет	–	300
ИПЦВ	25	0,6	120—345	675

На основе полученных результатов можно сделать вывод о возможном эффективном применении иминодиантарной кислоты в качестве добавки-замедлителя гидратации известково-песчаного и известково-песчано-цементного вяжущих.

Литература

- [1] Горелов И. П., Никольский В. М., Ивановцев В. В., Андреев В. Б. Патент РФ № 2282441. Бюл. № 24 (2006)
- [2] Никольский В. М., Смирнова Т. И., Светогоров Ю. Е. Патент РФ № 2399183. Бюл. № 26 (2010)
- [3] А. С. 629808 СССР. Иминодиантарная кислота в качестве комплексона / Никольский В. М. Опубл. 25.10.78. Бюл. № 39.

Секция 4 физическая химия

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Вторник, 19 апреля

Модификация поверхности наночастиц диоксида циркония кремнийорганическими соединениями

Бугров А. Н.

аспирант, 2 год обучения
лаборатория синтеза высокотермостойких полимеров
ИВС РАН, г. Санкт-Петербург
Bugrov.an@mail.ru
д. х. н. Светличный В. М.
к. х. н. Альмяшева О. В.

Поскольку агрегация наночастиц ухудшает механические свойства и приводит к снижению оптической прозрачности полимер-неорганических нанокомпозитов, равномерное распределение наночастиц в органических растворителях или мономерах без образования агломератов имеет решающее значение для получения функциональных гибридных нанокомпозитов. Наночастицы оксидов металлов, полученные методами химического осаждения или с использованием золь-гель процесса особенно трудно равномерно распределить в органической среде, поскольку они склонны к агломерации и обладают гидрофильной поверхностью. Как правило, для совмещения гидрофильных наночастиц оксидов металлов с полимерной матрицей применяют поверхностные модификаторы, такие как органосиланы, алкоксиды металлов, поверхностно активные вещества и хелатообразующие агенты [1]. Гидроксильные группы на поверхности наночастиц оксидов металлов использоваться как замещающиеся группы для ковалентного присоединения поверхностных модификаторов. Несмотря на то, что в настоящее время активно ведутся работы по получению стабильных суспензий наночастиц исходного размера в органическом растворителе и их равномерного распределения в полимерной матрице, эта задача все еще остается актуальной для получения функциональных полимер-неорганических нанокомпозитов.

В данной работе для получения наночастиц ZrO_2 был использован метод гидротермального синтеза, поскольку он позволяет получать слабоагломерированные наночастицы с узким распределением по размеру при относительно мягких условиях синтеза [2]. Использование наночастиц ZrO_2 было обусловлено тем, что они являются идеальным наполнителем для большинства полимерных матриц, из-за химической инертности, отличной термической стабильности, высокого показателя преломления и высокой твердости [3].

В качестве поверхностных модификаторов наночастиц ZrO_2 использовался ряд кремнийорганических соединений, таких как γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) и γ - (триметоксилил)пропил метакрилат (МПС).

Продукты гидротермальной обработки и полученные полимер-оксидные нанокомпозиты исследованы методами электронной микроскопии, рентгенофазового и комплексного термического анализа. Качественный и количественный анализ поверхностно-модифицированных наночастиц ZrO_2 проводился методами ИК-спектроскопии, ^{13}C и ^{29}Si твердотельной ЯМР спектроскопии, комплексного термического и рентгеноспектрального анализа, динамического светорассеяния и сорбционного.

В ходе проведенного исследования выбраны оптимальные условия модификации поверхности наночастиц диоксида циркония и их введения в полимерную матрицу на примере полипиромеллитимида (полиимид ПМ) и полиметилметакрилата. Проведено комплексное исследование поверхности наночастиц ZrO_2 обработанных кремнийорганическими соединениями. Показана зависимость распределения наночастиц ZrO_2 в полиимидной матрице от способа модификации их поверхности и получено гомогенное распределение наночастиц диоксида циркония в полиимиде.

Литература

- [1] Shuxue Zhou, Georg Garnweitner, Markus Niederberger, Markus Antonietti. *Langmuir*, 23, 9178-9187 (2007).
- [2] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В. *Журн. общей химии*, 72(6), 910-914 (2002).
- [3] Yiqing Hu, Guangxin Gu, Shuxue Zhou, Limin Wu. *Polymer*, 52, 122-129 (2011).

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА И ИХ СМЕСЕЙ НА ДЕЗАГРЕГАЦИЮ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Конева А. С.

магистр, 2 курс

кафедра физической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Alisha987@gmail.com

к. х. н. Сафонова Е. А.

Ионные жидкости (ИЖ) — органические соли с температурой плавления ниже 100°C — нашли широкое применение в качестве растворителей в «зеленой» химии, катализаторов, компонентов аналитических сенсоров, добавок, улучшающих свойства наноматериалов и др. [1]. Наличие гидрофобной и гидрофильной частей молекулы ИЖ и способность к самоорганизации для ИЖ с длиной углеводородной цепи $n \geq 8$ позволяют сопоставлять их с типичными катионными поверхностно-активными веществами (ПАВ). ИЖ на основе алкилметилимидазолия (C_nMImX , где n — длина углеводородной цепи, X — анион) являются эффективными модуляторами агрегативного и фазового поведения классических ПАВ [2].

Ранее были исследованы водные растворы типичного анионного ПАВ, додецилсульфата натрия (NaDS), и ИЖ, бромидов 1-гексил-3-метилимидазолия (C_6MImBr) и 1-децил-3-метилимидазолия ($C_{10}MImBr$). Методами потенциометрии и флуориметрии были определены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в области преимущественного содержания ИЖ ($x'_{ИЖ} \geq 0.5$, где $x'_{ИЖ}$ — относительная мольная доля ИЖ в смеси ИЖ — ПАВ). Было выявлено значительное снижение ККМ для водных растворов смесей по сравнению с растворами индивидуальных NaDS и ИЖ — синергетический эффект [3].

Литературные данные свидетельствуют о перспективности использования ИЖ для важной прикладной задачи — получения устойчивых дисперсий одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [4].

Углеродные нанотрубки — протяженные цилиндрические структуры, состоящие из одного (ОУНТ) или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых слоев. УНТ перспективны при создании энергозапасующих устройств, электрохимических и биосенсоров, а также оптических фильтров и затворов. Однако их «нерастворимость» в воде и самопроизвольная агрегация в «пучки» в исходном материале ограничивает их при-

менение. Для получения стабильных водных дисперсий индивидуальных УНТ используют добавки ПАВ различных типов, водорастворимых полимеров, белков, ДНК и др. [5]. Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности ОУНТ, способствуя их дезагрегации.

Целью данной работы является подбор наиболее эффективной амфифильной добавки для получения стабильных водных дисперсий ОУНТ. Исследованы NaDS, C₁₂MImCl, C₁₀MImBr, смеси NaDS- C₆MImBr и NaDS- C₁₀MImBr. Изучено влияние общего и относительного (для смесей) содержания указанных амфифильных веществ.

Отработана методика приготовления дисперсий ОУНТ. Дисперсии готовили путем обработки ультразвуком взвеси ОУНТ (0,1 вес. %) в водном растворе амфифила заданной концентрации в течение 8 часов (ультразвуковая ванна УЗВ-7/100-ТНМ, 30 кГц). Ультразвуковая обработка способствует разбиению «пучков» ОУНТ. Затем образцы центрифугировали в течение 40 мин (центрифуга ОПн — 8, 6000 об/мин). При этом на дне пробирки остается осадок, содержащий различные примеси (частицы катализатора, аморфный углерод, недиспергированные ОУНТ), надосадочный раствор представляет собой дисперсию ОУНТ. Концентрацию ОУНТ в дисперсиях определяли с использованием калибровочной зависимости оптической плотности от концентрации нанотрубок при длине волны 377 нм [4]. Полученные дисперсии разбавляли таким образом, чтобы значения оптической плотности лежали в интервале от 0.1 до 2 отн. ед. — область выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера. Фотометрические измерения проводились на спектрофлуориметре «Флуорат-02 Панорама», толщина кюветы 1 см.

Получено, что эффективность диспергирования ОУНТ в мицеллярных растворах зависит от общей концентрации амфифильных добавок и соотношения ПАВ: ИЖ в смесях. Смешанные системы ПАВ — ИЖ более эффективны по сравнению с индивидуальными амфифильными добавками. Некоторые дисперсии с участием ИЖ проявляют стабильность в течение 4 месяцев.

Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (грант 12.37.127.201) и РФФИ (проект 11—03—01106-а).

Литература:

- [1] Шведене Н. В., Чернышев Д. В., Плетнев И. В., Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, ЛП, 2, 80—91, (2008)
- [2] N. A. Smirnova, A. A. Vanin et al., J. Coll. Interf. Sci., 336, 793—802, (2009)
- [3] Конева А. С. IV Научная конференция студентов и аспирантов хим. ф-та СПбГУ 20—23 апреля, Россия, С-Пб. Тезисы докладов стр. 183, (2010)
- [4] A. Di Crescenzo, D. Demurtas, et al., Soft Matter, 5, 62—66, (2009)
- [5] L. Vaisman, et al., Adv. Colloid Interface Sci., 128—130, 37—46, (2009)

ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ 2, 2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН-4-МЕТАНОЛА С ГЕПТАНОМ, ЭТАНОЛОМ И ВОДОЙ

Яковлева М. А., Смирнова Е. С.

магистр, 1 курс; студент, 4 курс
кафедра физической химии, химический факультет
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
igor1964@mail.ru, marina-alex-88@yandex.ru
к. х. н., доцент Приходько И. В., к. х. н., ст. преп. Ануфриков Ю. А.

В последние годы наблюдается заметный рост интереса к диоксоланам — циклическим ацеталам и кеталам, являющимся производными от 1,3-диоксолана. Помимо традиционных областей их применения как экстрагентов, растворителей, загустителей полимеров, реагентов в тонком органическом синтезе, возникают новые перспективные направления. Показано, что диоксоланы могут выступать в качестве добавок, существенно увеличивающих октановое число моторного топлива, которое получено смешением бензина и этанола [1, 2]. Применение в моторном топливе этанола, производимого из растительного сырья, представляет большой практический интерес, поскольку ведет к сокращению потребления невозобновляемых углеводородных ископаемых, снижает содержание окиси углерода и других вредных веществ в выхлопных газах, обеспечивает уменьшение эмиссии углекислого газа в атмосферу. Согласно предварительным данным работы [1], дополнительное достоинство диоксоланов как добавки к смесям бензина и этанола состоит в том, они увеличивают фазовую стабильность этих смесей при наличии в них воды (вода вносится со спиртом изначально, если он не является абсолютным, и попадает в топливо в процессе эксплуатации). В этой связи значительный интерес представляют данные о фазовых равновесиях в спирто-водно-углеводородных смесях, содержащих диоксоланы. Однако в литературе такие данные отсутствуют. Для бинарных смесей алкилзамещенных диоксоланов имеются лишь очень ограниченные сведения. При поиске эффективных добавок к смесям бензин-этанол желательно иметь физико-химическую информацию о влиянии добавок на подсистемы, включающие спирт и различные углеводороды (прежде всего, предельные и ароматические).

В настоящей работе исследуются фазовые равновесия жидкость — жидкость и жидкость — пар в бинарных и тройных смесях 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола с *n*-гептаном, этанолом и водой. В качестве добавки выбран 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол (далее диоксолан-А). Цель рабо-

ты — определить, как влияет добавка диоксолана на размеры и положение области однофазного жидкого состояния в системе. Экспериментально получены данные о равновесии жидкость — жидкость в содержащих диоксолан бинарных и тройных подсистемах четырехкомпонентной системы, а также изотермические данные о парожидкостном равновесии в бинарных смесях диоксолана-А с водой, этанолом и гептаном. Физико-химические исследования были выполнены с применением широкого набора экспериментальных методов (политермические опыты и изотермическое титрование, рефрактометрия, ректификация, статический метод изучения равновесия жидкость-пар, хроматография). Бинарные смеси диоксолана-А с водой, этанолом и гептаном были изучены в диапазоне температур от -30 до $+40$ °С. Опыты показали отсутствие расслаивания в системах диоксолан-А + вода и диоксолан-А + этанол и наличие такового в системе диоксолан-А + гептан (область расслаивания с верхней критической точкой при $33,5$ °С). Определены положение бинодали и наклон нод для тройных систем диоксолан-А + гептан + вода и диоксолан-А + гептан + этанол при 20 °С. Статическим методом изучено равновесие жидкость-пар в бинарных системах диоксолан-А + вода (25 и 40 °С), диоксолан-А + этанол (25 , 40 и 80 °С) и диоксолан-А + гептан (50 °С). Во всех этих системах выявлены небольшие положительные отклонения от закона Рауля. На основе полученных экспериментальных данных оценены параметры групповой модели UNIFAC [3—5] для эфирной группы диоксоланов. С помощью модели осуществлены корреляция и предсказание фазовых равновесий в изученных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00419) и ДААД (грант А/10/01071).

Литература:

- [1] Варфоломеев С. Д. Новые биотоплива: циклические кетали//The Chemical Journal. **8**, 36—39 (2009).
- [2] Варфоломеев С. Д., Вольева В. Б., Никифоров Г. А., Макаров Г. Г., Трусов Л. И. «Октаноповышающая добавка к бензину», Патент на изобретение № 2365617 (2009).
- [3] Fredenslund Å., Jones R. L., Prausnitz J. M.//AIChE J. **21**, 1086—1099 (1975).
- [4] Fredenslund Å. et al. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **16**, 450—462 (1977).
- [5] Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др, Термодинамика равновесия жидкость-пар, Л.: Химия, 244—265 (1989).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В НЕКОТОРЫХ ТИПАХ ТРОЙНЫХ И ЧЕТВЕРНЫХ СИСТЕМ

Цветов Н. С.

аспирант, 1 год обучения

кафедра химической термодинамики и кинетики

химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

tsvet.nik@mail.ru

к. х. н., доцент Рахимов В. И.

Химические и фазовые равновесия важны для многих отраслей промышленности. Активно изучаемые равновесия типа жидкость-жидкость и жидкость-жидкость-пар встречаются в процессах экстракции продуктов органического синтеза для производства уксусной, масляной и других кислот, их различных эфиров. Относительно недавно внимание исследователей привлекли диаграммы химического равновесия. Исследования подобного рода явлений имеют не только практическое, но и фундаментальное значение для понимания химических и фазовых процессов в различных системах, влияние структуры составляющих фазы веществ на поведение систем в различных условиях.

Экспериментальное изучение химических и фазовых равновесий является подчас сложной и трудоемкой задачей, поэтому теоретическое моделирование равновесных состояний может сильно помочь исследователю.

В данной работе представлены результаты разработки и применения информационной системы, в основу которой положены математический аппарат модели групповых вкладов UNIFAC и база параметров этой модели. Модель UNIFAC выгодно отличается от других подобных ей моделей тем, что может применяться в предсказательных расчетах и не требует дополнительных экспериментальных данных. Для создания информационной системы был использована среда MS Office Access, где создавалась база параметров модели UNIFAC и база соединений, учитывающая их разбиение на группы. Для расчетов различных типов равновесий (химического, фазового, обработки экспериментальных данных и предсказательных расчетов) были написаны модули на языке VBA (Visual Basic for Applications).

Созданная информационная система была успешно применена для анализа данных о равновесии жидкость-жидкость и предсказательных расчетов поверхностей и кривых химического равновесия в различных системах. Полученные реакционные диаграммы позволяют проанализировать закономерности смещения химического равновесия, и являются хорошим средством визуализации этих закономерностей.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ C₃-C₅, C₁₈.

Агафонова Л. Е.

аспирант, 3 год обучения

кафедра физической химии, лаборатория термохимии,
химический факультет

МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

agafonovaluba@mail.ru

д. х. н. Варущенко Р. М.

Сложные эфиры карбоновых кислот (СЭКК) нашли широкое применение в различных областях науки и технологии. Эфиры низших кислот применяются в парфюмерии, медицине и пищевой промышленности в качестве растворителей и ароматизаторов. Эфиры высших карбоновых кислот рассматриваются как перспективные компоненты моторных биотоплив [1]. Настоящая работа является продолжением систематических исследований СЭКК и посвящена определению совокупности термодинамических свойств этил пропаноата (ЭПр), этил н-пентаноата (ЭПен) и этил н-октадеcanoата (этил стеарат, ЭСт) экспериментальными и расчетными методами в широкой области параметров состояния.

Методом низкотемпературной вакуумной адиабатической калориметрии впервые измерены теплоемкости ЭПр, ЭПен и ЭСт в области температур 6—373 К с использованием хладагентов: жидких гелия и азота и определены температуры, энтальпии и энтропии фазовых переходов. Погрешности измерения теплоемкости, оцененные по эталонным веществам (медь и н-гептан), составляют: $\leq 2\%$ между температурами 6—30 К, от 0.4 до 1% в интервале температур 30—80 К и **0.2—0.3% выше 80 К. Средняя величина погрешности измерения теплоемкости не превышает 0.25%, что соответствует современному прецизионному уровню исследования.** Чистота образцов, определенная по депрессиям точек плавления, составляла 99.89 ± 0.01 , 99.44 ± 0.06 , 99.73 ± 0.03 мол. % для ЭПр, ЭПен и ЭСт, соответственно. Анализы на содержание примесей проводили методом газовой хроматографии — масс-спектрометрии на приборе «Pegasus IV D» фирмы LECO, США. На основе данных по теплоемкостям и характеристикам фазовых переходов рассчитаны изменения основных термодинамических функции (S , H , G) эфиров в конденсированном состоянии в исследованном интервале температур.

Сравнительным эбулиометрическим методом определены температурные зависимости давления насыщенных паров ЭПр и ЭПен «атмосферно-

го» диапазона 10.8—101.7 кПа. Точности определения температуры и давления составляют ≤ 0.01 К и ≤ 26 Па. Рассчитаны нормальные температуры кипения ($T_{н.кип.}$) и энтальпии испарения при $T=298.15$ К и $T_{н.кип.}$. Используя экспериментальные pT -данные получены стандартные термодинамические функции в идеальном газовом состоянии, включая функции образования.

Давления паров «атмосферного» диапазона экстраполированы на всю область жидких фаз ЭПр и ЭПен с применением принципа соответственных состояний в варианте Филиппова Л. П. и метода совместной обработки pT -параметров с низкотемпературными разностями теплоемкостей идеального газа и жидкости. Теплоемкости идеального газа рассчитывали на основе соответствующих величин реальных газов этил ацетата по методике, разработанной в [2].

Таким образом, в настоящей работе экспериментальными и расчетными методами получены данные по низкотемпературным теплоемкостям, давлениям насыщенных паров и основным термодинамическим функциям в конденсированном и идеальном газовом состояниях и pT -параметры ряда сложных эфиров карбоновых кислот для всей области жидкостей от тройных до критических точек.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д. х. н., профессору Варущенко Р. М. и сотруднику лаборатории термохимии к. х. н. Дружининой А. И.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 10-08-00605 а).

Литература:

- [1] El-Nahas A. M., Navarro M. V., Simmie J. M. et al *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3727—3739 (2007).
- [2] Агафонова Л. Е., Дружинина А. И., Варущенко Р. М., Полякова О. В. *Вестник МГУ*, **51**, № 5, 347—358 (2010).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ ЙОДА И БРОМА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Акчурина С. В.

аспирант, 2 год обучения

кафедра общей и неорганической химии, Институт химии

СГУ им. Н. Г. Чернышевского г. Саратов, Россия

akchurin.serzh@yandex.ru

д. х. н., проф. Муштакова С. П.

Показана возможность получения концентратов йода и брома из гидро-минерального сырья с аномально-высокими концентрациями галогенид-ионов, при расположении источника сырья вне инфраструктуры стационарных заводов, передвижными мобильными комплексами, работающими на основе ионного обмена и метода жидкофазной эмульсионной мембранной экстракции с использованием в качестве экстрагента четвертичных аммонийных солей.

Широкое применение йода и брома в различных областях народного хозяйства и его импорт вновь привлекают внимание к проблеме добычи этих галогенов. Известно, что существуют источники гидроминерального сырья, а также пластовые воды, сопутствующие добычи нефти и газа, с аномально-высокими концентрациями йода и брома [1]. Однако они располагаются вдали от стационарных заводов производящих галогены, и, по этой причине, не вовлекаются в сферу производства продукции. Во многом данное обстоятельство связано с теми технологиями, лежащими в основе функционирования стационарных предприятий, которые не позволяют в мобильном варианте осуществлять процесс извлечения галогенов непосредственно в местах добычи указанных водных источников сырья.

С другой стороны, в настоящее время начинает обозначаться тенденция появления отдельных производств, применяющих не традиционные технологии, а технические решения, выгодные для данных конкретных условий.

Нами разрабатывается концепция создания передвижных мобильных комплексов, работающих на промыслах, где сырье содержит высокие и аномально-высокие концентрации галогенид-ионов [2]. Эти комплексы представляют собой передвижные экстракторы, в основе работы которых лежит процесс извлечения йодид- и бромид-ионов в органическую фазу путем применения ионного обмена и метода жидкофазной эмульсионной мембранной экстракции с использованием в качестве экстрагента четвертичных аммонийных солей. При таком подходе отпадает необходимость в первич-

ном подкислении больших объемов используемых растворов. Вследствие протекания разработанных процессов получается концентрат галогена, который может перерабатываться в товарную продукцию, как на стационарных заводах, так и на самостоятельных предприятиях специально создаваемых для этих целей.

Разработаны физико-химические основы процессов по извлечению галогенов из вод минеральных источников, включая пластовые воды процессов нефте- и газодобычи, выявлены факторы определяющие степень экстракции галогенид-ионов. На этой базе разработана технологическая схема процесса получения концентрата галогенов, позволяющая определить последовательность каждой из операций, виды реагентов и пути последующей утилизации отработанных жидких сред.

Литература:

- [1] Анисимов Л. А., Новиков А. А. Геохимия, 7, 1072—1076 (1981).
- [2] Акчурин С. В., Муштакова С. П. Межвузовский сборник научных трудов VII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии/СГУ им. Чернышевского, Институт химии. — Саратов, 7—8 (2010).

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РАЗМЕРОВ ПРЕКУРСОРОВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ОТ СПОСОБА СИНТЕЗА

Курапова О. Ю.

аспирант, 1 год обучения
кафедра физической химии, химический факультет
СПбГУ, С-Петербург, Россия
plyshka@gmail.com
д. х. н., проф. Конаков В. Г.

Способам получения прекурсоров оксидной керамики на основе кубических твердых растворов ZrO_2 посвящено большое количество публикаций, однако взаимосвязь методики синтеза и структуры получаемого прекурсора все еще не изучена систематически. В связи с этим целью работы являлось сравнение доступных методик синтеза и обработки нанодисперсных прекурсоров, а также изучение зависимости физико-химических свойств и размера частиц полученных порошков от способа синтеза. Объектом изучения являлся состав $8Y_2O_3-25TiO_2-67ZrO_2$ мол. %.

В основе всех способов приготовления прекурсоров состава $8Y_2O_3-25TiO_2-67ZrO_2$ лежали три основных метода (золь-гель синтез, пиролиз и криохимический синтез), которые сочетались с различной последующей обработкой (азеотропная сушка под давлением, гидротермальная, криохимическая обработка) и последующим прокаливанием при различных температурах. В качестве исходных веществ были использованы следующие кристаллогидраты: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а.), $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а.), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч. д. а.), а также аммиак (ч. д. а.).

Все полученные прекурсоры были исследованы методом дифференциального термического анализа на дериватографе «МOM-3» на воздухе. Рентгенофазовый анализ порошков проводился на дифрактометре XRD-600 фирмы SHIMADZU с использованием $Cu-K_\alpha$ излучения ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) при комнатной температуре. Размер кристаллитов был рассчитан по формуле Шерера. Анализ дисперсности синтезированных прекурсоров проводили на приборе *Hogiba partica LA-950* методом рассеяния лазерного излучения. Были получены распределения частиц по размеру.

Из полученных данных ДТА было выяснено, что для некоторых образцов при температуре около $330 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический эффект, сопровождающийся некоторой потерей массы. Предполагается, что в данной области происходит разложение аморфных гидроксидов по реакции В области $550-560 \text{ }^\circ\text{C}$ на кривых ДТА всех образцов, кроме образца, полученного пиролизом, наблюдается значительный экзотермический эффект, отвечающий образованию флюоритоподобного кубического твердого раствора, что подтверждается данными РФА. В случае пиролиза этот пик сдвинут в высокотемпературную область, и его температура составляет $695 \text{ }^\circ\text{C}$.

На основании снятых дифрактограмм был сделан вывод о том, что при увеличении температуры прокаливания кристалличность фаз исследуемых порошков возрастает. При $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит практически полное формирование флюоритоподобного кубического твердого раствора на основе ZrO_2 с небольшими примесями кубического $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$, а также тетрагональной формы ZrO_2 . Полуширина пиков, как известно, пропорциональна среднему размеру кристаллитов, который был вычислен по формуле Шерера. Близкие размеры кристаллитов, а также совпадение температур фазовых переходов для образцов, подвергнутых криохимической и гидротермальной обработке, говорят о похожем строении полученных прекурсоров.

Из анализа полученных распределений по размеру частиц было выяснено, что не все испробованные методы пригодны для получения нанодисперсных прекурсоров. Наиболее мелкие частицы были получены золь-гель методом ($180-230 \text{ нм}$ в зависимости от выбранного способа обработки).

Частицы прекурсоров, полученных спрей-синтезом, превосходят по размеру частицы порошков, полученных золь-гель методом. Но этот факт компенсируется технической простотой методики. Пиролизом и заморозкой раствора солей в жидком азоте возможно получить частицы не менее 1 мкм, что не позволяет использовать их для получения наноразмерных прекурсоров исследуемой системы.

В результате проведенных исследований предложена новая методика получения наноразмерных прекурсоров состава $8Y_2O_3-25TiO_2-67ZrO_2$, состоящая в сочетании золь-гель метода, гидротермальной обработки геля и последовательного прокаливания порошков-прекурсоров до 1000 °С. Обнаружено, что для прекурсоров, полученных золь-гель синтезом и обработанных гидротермально, а также при использовании криохимической обработки, размер частиц уменьшается с увеличением температуры прокаливания.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С КЕРАМИЧЕСКОЙ МЕМБРАНОЙ СОСТАВА $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$

Новик Н. Н.

студент, 5 курс

кафедра физической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

kitnovik@mail.ru

профессор, д. х. н. Конаков В. Г.

Одним из наиболее перспективных источников энергии на сегодняшний день являются топливные элементы. Им присущ ряд достоинств, таких как высокий КПД, отсутствие загрязнения окружающей среды и малый размер. Наиболее быстро развивающимся подвидом топливных элементов являются твердооксидные топливные элементы, использующие в качестве электролита твердую мембрану, изготовленную из оксидной керамики. Улучшение свойств электролита возможно за счет перехода к наноразмерам.

Целью работы было изучение принципиальной возможности использования в топливных элементах керамики состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$, в случае синтеза порошка-прекурсора золь-гель синтезом в варианте обратного осаждения и, в случае успеха, изготовление такого элемента с использованием платиновых электродов. Достоинствами данного метода синтеза можно считать простоту аппаратного оформления и относительную дешевизну реактивов. Исходными компонентами выступили $(ZrO)(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и Y

$(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В качестве осадителя применялся раствор гидроксида аммония. Синтез велся при низких температурах. Затем полученный гель промывался водой до нейтральной реакции среды и высушивался под давлением при температуре 110°C .

Методом рентгенофазного анализа был проведен анализ структуры порошка. Значительный переход в хорошо проводящую кубическую фазу зафиксирован после прокаливания при 600°C . Был произведен помол порошка в планетарной мельнице. Посредством лазерноседиментационного анализа снято распределение размеров по объему и числу частиц. Средний размер частиц получился порядка 210 нм .

Из порошка-прекурсора была получена керамика методом формования и последующего обжига при 650°C .

Данная керамика была исследована на электропроводность. Исследования проводились с применением моста сопротивлений двухэлектродным методом. Электропроводность была измерена в интервале температур от 180 до 420°C . Измерения проводились как при охлаждении, так и при нагревании образца. Получена хорошая воспроизводимость результатов. Зависимость логарифма удельного сопротивления от обратных температур представлена на рис. 1

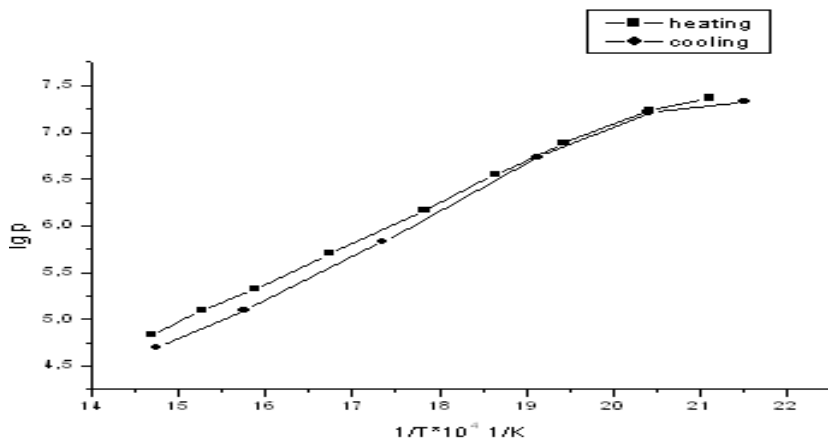


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления от обратной температуры

Ниже 200°C электропроводность практически не проявляется, но уже при 230°C наблюдается линейный участок исследуемой зависимости. Таким образом возможна экстраполяция в область более высоких температур.

Из зависимостей была вычислена энергия активации проводимости оказавшаяся порядка 80 КДж/моль, что несущественно выше, чем у данного материала, полученного другими способами [1].

На полученную керамическую мембрану была нанесена губчатая платина с целью изготовления платиновых электродов. Проведены измерения сопротивления данной электрохимической системы, равное примерно 3,4 КОм.

Таким образом нами показано, что мембраны, полученные исследуемым способом пригодны для использования в топливных элементах. Проводятся эксперименты по работе топливного элемента, в случае применения водорода в качестве топлива. Планируется дальнейшее измерение параметров электрохимической системы.

Литература:

- [1] Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические установки, 191—192 (2005)

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФЕРРИТОВ И ИЗУЧЕНИЕ НЕИЗОВАЛЕНТНОГО КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ $Gd \rightarrow Sr$ В МАТРИЦЕ $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$

Шилова А. В.; Числова И. В.

студент, 4 курс; аспирант, 1 год обучения

кафедра химической термодинамики и кинетики, химический факультет, СПбГУ,

Санкт-Петербург, Россия

anastasyashilova@gmail.com

д. х.н., профессор Зверева И. А.

Один из важных видов керамики — ферритовая керамика. Ее используют в электронике, например в устройствах памяти, и в качестве катализаторов в химической промышленности. Для разработки управляемой технологии получения ферритовых изделий с высоким выходом и обладающих требуемыми магнитными и другими характеристиками, необходимо обеспечение получения заданной кристаллической структуры и стехиометрии соединений. Одним из наиболее перспективных классов керамических материалов являются материалы на основе перовскитоподобных слоистых оксидов. Эти оксиды обладают комплексом уникальных электрофизических свойств, таких как высокотемпературная сверхпроводимость, колоссальное магнето-сопротивление, каталитическая активность.

Цели работы:

- синтез поликристаллических твердых растворов $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ с помощью высокотемпературной керамической технологии и золь-гель методом
- исследование степени окисления железа в образцах $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ с помощью мессбауэровской спектроскопии
- исследование магнитной восприимчивости синтезированных твердых растворов $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$.

Оксид $Gd_2SrFe_2O_7$ относится к классу слоистых перовскитоподобных соединений и построен по блочному принципу из фрагментов структурных типов перовскита и каменной соли. Атомы железа находятся в октаэдрическом окружении кислорода.

Твердые растворы $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ ($x \leq 0,3$) были синтезированы при атмосферном давлении воздуха с помощью метода изотермического «отжига-закалки» при температуре 1400 °С в интервале 48—78 часов. С помощью рентгенофазового анализа была подтверждена однофазность полученных образцов и установлена область существования твердых растворов ($0 < x \leq 0,3$).

Исследование магнитной восприимчивости в интервале температур 4—300 К показало наличие антиферромагнитных взаимодействий в слоистом перовскитоподобном оксиде $Gd_2SrFe_2O_7$ не только между атомами железа, но и между атомами железа и гадолиния. Аналогичные результаты получены для твердых растворов $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ ($x \leq 0,3$), сохраняющих слоистую перовскитоподобную структуру.

Мессбауэровские спектры твердых растворов существенно отличаются от спектра соединения $Gd_2SrFe_2O_7$, хотя для всех характерна тонкая магнитноупорядоченная структура. При небольшом содержании Sr атомы железа также, как и в оксиде $Gd_2SrFe_2O_7$, находятся в одном состоянии Fe^{+3} , но в двух полях различной симметрии. Последнее может быть связано с появлением кислородных вакансий. При возрастании концентрации Sr в растворе наблюдается понижение симметрии кислородного окружения атомов железа и появляется третий тип атомов железа Fe^{+4} .

Синтез оксидов по керамической технологии требует больших затрат энергии (длительность времени синтеза и высокие температуры обжига), но и не позволяет получить частицы в наноразмерном диапазоне. Именно поэтому, одной из задач этой работы являлось снижение температуры и времени синтеза с использованием золь-гель технологии и получение субмикроструктурных образцов с новыми возможностями. В результате продемонстрировано уменьшение размеров частиц сложного феррита с 10 мкм, полученного твердофазным высокотемпературным синтезом, до 200 нм, полученного по золь-гель технологии.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $GdBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($M = Fe, Cu; x = 0, 0.2$) КАК МАТЕРИАЛОВ КАТОДОВ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Сарычева Н. С.

студент, 5 курс

кафедра физической химии, химический факультет

УрГУ им. А. М. Горького, Екатеринбург, Россия

sarycheva.nadezhda@mail.ru

к. х. н., асс. Цветков Д. С.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) обеспечивают высокую эффективность и экологичность процесса энергопроизводства. Однако для создания таких устройств пригодны только те материалы, которые подчиняются ряду определенных требований. Катоды ТОТЭ в силу выполняемой ими функции должны характеризоваться смешанной кислород-ионной проводимостью, стабильностью в рабочей газовой атмосфере, каталитической активностью. Этим условиям соответствует двойной перовскит $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ [1, 2]. Целью настоящей работы, таким образом, является изучение химической совместимости и электрохимических свойств катодов на основе $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в контакте с различными твердыми электролитами.

Порошкообразные образцы составов $GdBaCo_2O_{6-\delta}$, $GdBaCo_{1.8}Fe_{0.2}O_{6-\delta}$, $GdBaCo_{1.8}Cu_{0.2}O_{6-\delta}$ синтезировали глицерин-нитратным способом из исходных веществ Gd_2O_3 («ГДО-Г»), $BaCO_3$ («ос.ч»), металлического Co , $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ («ч. д.а.»), CuO («ч. д.а.»). Полученные после пиролиза смеси оксиды подвергли отжигу при температурах 700 и 900 °С с промежуточным перетирированием. Однофазность образцов была установлена рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-6 в $Cu\ K\alpha$ -излучении.

Возможность протекания химической реакции между двойными перовскитами и различными твердыми электролитами ($Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ (YSZ), $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ (SDC)) определили методом контактных отжигов смесей, содержащих 50 масс. % соответствующего кобальтита и 50 масс. % электролита, в интервале температур $900 \leq T, ^\circ C \leq 1200$. Фазовый состав смесей после отжига контролировали РФА.

Измерение величины поляризационного сопротивления (ASR) катодов провели методом импедансной спектроскопии. Измерения осуществили на импедансметре «Элинс Z500-PX» на симметричных ячейках катодный материал | электролит | катодный материал в интервале частот от 10 Hz до 0.5 MHz и температурном интервале $600 \leq T, ^\circ C \leq 1000$ с шагом 50 °С. В качестве электролита использовали YSZ, SDC и YSZ с нанесенным

на него буферным слоем SDC. Полученные годографы анализировали графоаналитическим методом с помощью программного обеспечения ZView. Полученные значения ASR сравнили с таковыми для стандартного катодного материала $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Температурная зависимость поляризационного сопротивления для образца $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ представлена на рис. 1.

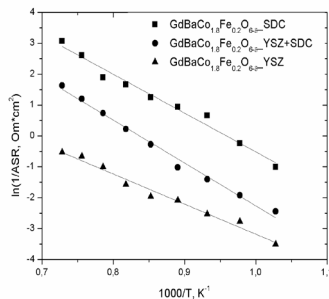


Рис. 1. Зависимость поляризационного сопротивления $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ от температуры для разных электролитов.

Литература:

- [1] Tarancón A., Peña-Martínez J., Marrero-López D., Morata A., Ruiz-Morales J. C., Núñez P. *Solid State Ion.*, **179**, 2372—2378 (2008).
- [2] Tsvetkov D. S., et al., *Solid State Ion.* (2010), doi:10.1016/j.ssi.2010.03.022.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ (M= Fe, Zr, V, W)

Каймиева О. С.

магистр, 1 курс

кафедра аналитической химии, химический факультет

УрГУ, Екатеринбург, Россия

kaimi-olga@mail.ru

к. х.н., доц. Буянова Е. С.

Кислородно-ионные проводники с кубической структурой флюорита являются одними из самых известных твердых электролитов и включают такие соединения, как стабилизированный оксид циркония и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Эти материалы показывают исключительно высокую ионную проводимость вслед-

ствии большой концентрации вакансий кислорода. δ - Bi_2O_3 стабилен только при температурах от 730 °С до точки плавления при 830 °С. Замещение висмута ниобием приводит к стабилизации δ -фазы при комнатной температуре. Однако, состав Bi_3NbO_7 показывает сравнительно низкую ионную проводимость по сравнению с δ - Bi_2O_3 . Одним из способов увеличения проводимости за счет повышения числа вакансий является замещение иона Nb^{5+} подходящими катионами.

В данной работе проведен синтез и исследована структура сложных оксидов общего состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ ($x=0.1, 0.3, 0.5$). В качестве допантов выбраны катионы Fe^{2+} , Zr^{4+} , V^{5+} , W^{6+} . Образцы получены твердофазным синтезом по стандартной керамической технологии в интервале температур 550—850 °С. Аттестацию порошков проводили с помощью рентгенофазового анализа. Было установлено, что полученные соединения в зависимости от состава обладают либо кубической, либо тетрагональной модификацией. Электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в температурном интервале 800—300 °С. Построены температурные зависимости электропроводности в координатах $-\lg\sigma$ — $1/T$. Полученный вид зависимостей имеет линейное аррениусовское поведение во всем выбранном температурном интервале. Фазовых переходов не обнаружено. Проведено исследование поверхности спеченных образцов с помощью электронной микроскопии, определена морфология поверхности. Не выявлено наличие примесей. Среднее значение величины распределения частиц синтезированных порошков по размерам находится в области 15 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 годы»

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СРЕДА, 20 АПРЕЛЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ЗАРЯЖЕННЫХ КОМПОНЕНТ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД БИНАРНЫМИ СИСТЕМАМИ БРОМИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Иванов Д. А.

аспирант, 3 год обучения

кафедра физики, факультет неорганической химии и технологии,

ИГХТУ, Иваново, Россия

ivanovda85@mail.ru

д. х.н., проф. Кудин Л. С.

Изучение бинарных систем на основе галогенидов щелочных металлов и тригалогенидов лантаноидов $\text{MX}\square\text{LnX}_3$ (где М — щелочной металл, Ln — лантаноид, X — галоген) вызывает интерес с точки зрения использования их в высокоэффективных энергосберегающих источниках света — металл-галогенидных лампах.

Целью настоящей работы является комплексное экспериментальное и теоретическое исследование молекулярного и ионного состава насыщенного пара над бинарными системами $\text{NaBr}\text{-LnBr}_3$ (Ln = La, Lu), а также определение структурных параметров и термодинамических свойств зарегистрированных частиц.

Экспериментальное исследование объектов выполнено методом высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС) на модифицированном приборе МИ1201, позволяющем исследовать как нейтральные (режим ионизации электронами ИЭ), так и положительно и отрицательно заряженные (режим термоионной эмиссии ТЭ) компоненты пара. В температурном интервале 800□1200 К изучены системы бромида натрия и трибромидов лантана и лютеция в соотношении составляющих компонентов 1:1. В режиме ИЭ зарегистрированы ионы, отнесенные как к молекулам присутствующими в газовой фазе над индивидуальными компонентами системы: NaBr , Na_2Br_2 , Na_3Br_3 , LnBr_3 , Ln_2Br_6 , так и к идентифицированным впервые комплексным молекулам NaLnBr_4 и Na_2LnBr_5 . Для всех молекул определены их парциальные давления. На Рис. 1 и 2, в качестве примера, представлены масс-спектр на-

сыщенного пара над системой NaBr-LaBr₃ (T=942 K) и температурные зависимости констант равновесия реакций с комплексными молекулами над системой NaBr-LuBr₃.

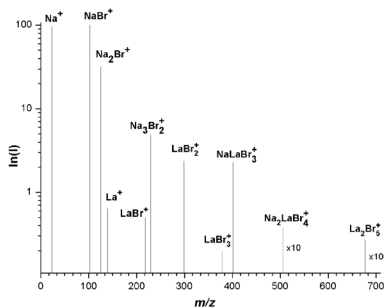


Рис. 1

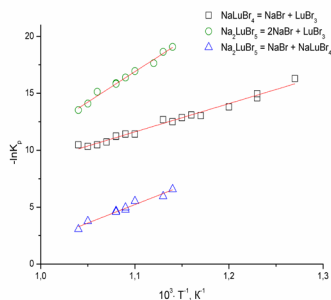
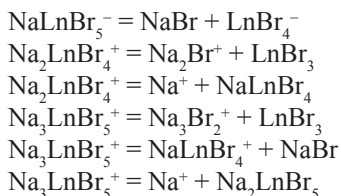


Рис. 2

В режиме ТЭ, помимо ионов Na⁺, Na₂Br⁺, Na₃Br₂⁺, LnBr₄⁻, также впервые обнаружены более сложные ионы NaLnBr₅⁻, Na₂LnBr₄⁺ и Na₃LnBr₅⁺. Измерены константы равновесия ионно-молекулярных реакций с участием комплексных ионов:



Теоретическое исследование молекул NaBr, Na₂Br₂, LnBr₃, NaLnBr₄ и ионов Na₂Br⁺, Na₃Br₂⁺, NaBr₂⁻, Na₂Br₃⁻, LnBr₄⁻ проведено методами квантовой химии с привлечением теории функционала электронной плотности DFT/V3LYP. В расчетах использована программа PC GAMESS. Для описания остовных электронных оболочек атомов Ln и Br взяты релятивистские эффективные псевдопотенциалы (ECP). Непосредственно учитываемые в расчете электроны были описаны следующими базисами: cc-pVTZ для Na и pVTZ для Ln и Br. Базисы на атомах Ln были дополнены трехэкспонентным набором поляризационных f-функций. Определены структурные параметры, колебательные спектры и относительные энергии наиболее выгодных геометрических конфигураций.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-00315-а.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА КОНКУРЕНТНУЮ АДсорбЦИЮ CO_2 И CH_4 В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Шаповалова А. А.

студент, 5 курс

кафедра физической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

shapovalovaaa@mail.ru

к. х. н. Сизов В. В.

В настоящее время всё более глубокое понимание процесса адсорбции газовой смеси CO_2 и CH_4 требуется для развития различных промышленных технологий. Эти технологии тем эффективней, чем больше различие в селективностях адсорбента по отношению к углекислому газу и к метану. Помимо множества других факторов, огромное влияние на величину селективности, а так же на величину адсорбционной емкости, оказывает вода, присутствующая в природных углеродных материалах в различных количествах.

Для установления механизмов адсорбции смеси углекислого газа и метана во влажных углях необходимо не только экспериментальное исследование процесса, но и рассмотрение его на молекулярном уровне. Для подобных целей обычно применяют компьютерное моделирование. В настоящей работе для изучения на молекулярном уровне влияния воды на конкурентную адсорбцию смеси CO_2 – CH_4 в микропорах углеродного адсорбента был использован метод Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (μVT).

Для представления адсорбента использовалась модель щелевидной поры четырех различных ширин: 8, 12, 16, 20 Å. Количество молекул воды в поре фиксировалось и соответствовало влажностям 0, 7, 13 или 22 массовых %. Число адсорбированных молекул газа определялось как среднее по ансамблю. В работе были изучены смеси с содержанием метана, равным 0, 20, 50, 80 и 100 мольных %. Температура принималась равной 318 К, а давление газовой смеси варьировалось от 1 до 60 атм.

Основные результаты моделирования представлены в виде изотерм адсорбции. Было показано, что адсорбционная емкость по углекислому газу преобладает над адсорбционной емкостью по метану (рис. 1). Этот эффект проявляется тем сильнее, чем выше влажность адсорбента, так как в присутствии воды более полярный компонент CO_2 удерживается в поре не только адсорбционным полем, но и сильными электростатическими взаимодействиями с молекулами воды.

При малых давлениях может наблюдаться увеличение адсорбционной емкости по углекислому газу во влажных порах по сравнению с емкостью в сухой поре, что также вызвано наличием дополнительных электростатических взаимодействий. При высоких давлениях количество молекул газа в поре ограничено доступным для адсорбции объемом: чем больше влажность, тем доступный объем меньше и тем меньше предельная емкость поры (рис. 2).

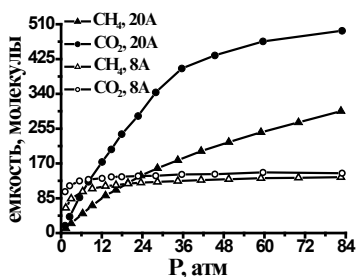


Рис. 1 Изотермы адсорбции для CO_2 и CH_4 в порах 8Å и 20Å в поре 20Å

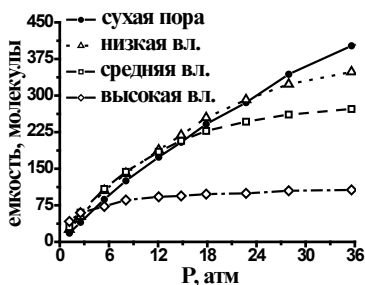


Рис. 2 Изотермы адсорбции для CO_2 при различных влажностях

При адсорбции смесей всех составов из-за дополнительных электростатических взаимодействий увеличивается селективность адсорбента к углекислому газу. Парциальная емкость по CO_2 больше, чем по CH_4 в случае адсорбции смесей с содержанием метана 20% и 50%. При некоторых условиях адсорбционная емкость по газовой смеси во влажных порах превышает адсорбционную емкость в сухих порах. Происходит это за счет специфической адсорбции во влажных порах углекислого газа. Влияние давления на проявление этого эффекта аналогично тому, что наблюдалось для адсорбции чистого CO_2 : при низких давлениях адсорбционная емкость влажных пор больше, чем сухих, но величины предельной адсорбции, реализующиеся при высоких давлениях, во влажных порах меньше.

Как было показано, изменение количества воды в порах непосредственно влияет и на селективность к компонентам газовой смеси, и на адсорбционную емкость. Таким образом, в зависимости от сочетания давления системы и степени влажности углеродного адсорбента изотермы адсорбции чистых CO_2 и CH_4 и их смесей могут иметь различный вид, что свидетельствует о существовании нескольких молекулярных механизмов протекания процесса.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ОКСАЦИЛЛИН-СЕРЕБРО (I)

Алексеева Е. П.

студент, 4 курс

кафедра физической химии, химико-технологический факультет

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

bettynet@mail.ru

д. х. н., проф. Пахомов П. М.

Оксациллин — широко используемый эффективный антибиотик группы пенициллинов. Обнаружено, что при взаимодействии растворов натриевой соли оксациллина и нитрата серебра в мольном соотношении от 1:1 до 9:1 образуются тиксотропные гели. Возможно получение гелей как из водных растворов, так и из смесей воды с диметилсульфоксидом (до 50 % об. ДМСО) или этанолом (до 40 % об. этанола). В гелеобразующую систему могут быть введены некоторые лекарственные и биологически активные вещества: бензилпенициллин, клотримазол, соли цинка. Методом ИК спектроскопии установлено, что между анионами оксациллина и катионами серебра образуются связи преимущественно ковалентного характера, химическая структура антибиотиков в ходе гелеобразования не изменяется. Исследование гелей и растворов методами Фурье ИК спектроскопии (Bruker Equinox 55), просвечивающей электронной микроскопии (Carl Zeiss Leo 912 AB OMEGA) и динамического рассеяния лазерного излучения (Malvern ZetaSizer Nano ZS) показали, что причиной желирования систем является образование нитевидных супрамолекулярных комплексов катионов серебра с антибиотиками диаметром около 20 и длиной в сотни нанометров. Исследования на тестовых культурах микроорганизмов показали повышенную активность и более широкий спектр антимикробного действия геля по сравнению с равными по концентрации растворами натриевой соли оксациллина и нитрата серебра.

Оксациллин-серебряные гели перспективны для применения в медицине как весьма удобная комбинированная лекарственная форма антибиотиков и серебра, обладающая антимикробным, ранозаживляющим и микобактерицидным (при введении клотримазола) действием.

Работа выполнена при финансовой поддержке АБЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2011 годы)», проект № 2.1.1/10767.

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ pH-МЕТРИЧЕСКИХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ К ДЕЙСТВИЮ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОРИД

Пономарёв И. А.

студент, 5 курс

кафедра физической химии, химический факультет,

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

ria9@yandex.ru

к. х. н. Киприанов А. А.

Стекланный электрод в наши дни — основной инструмент для измерения pH различных сред. Однако рутинная процедура измерения параметра pH технологических сред с помощью стекланный электрода зачастую оказывается неосуществимой вследствие наличия в растворах фторидсодержащих компонентов. Вместе с тем, потребности в селективных потенциометрических датчиках, устойчивых к действию плавиковой кислоты, чрезвычайно велики, и вопрос создания стекланный электрода, пригодного для точных измерений в кислых средах, содержащих фторид, занимает многие умы в течение десятилетий. Кроме чисто практического, этот вопрос имеет и теоретическое значение для раскрытия механизма функционирования стекланный электрода.

Под устойчивостью стекланный электрода к действию фторида мы понимаем способность стекланный электрода отвечать на изменения pH среды в соответствии с его градуировочной зависимостью, полученной обычной процедурой калибровки по стандартным буферным растворам.

В докладе представлены результаты исследований электродных стёкол, как модельных, так и известных составов, использующихся в pH-метрии.

Методами атомно-адсорбционной спектроскопии и спектрофотометрии проведен анализ поверхностных слоев стёкол, проработанных водным раствором; параллельно исследованы их электродные свойства.

Потенциометрическая устойчивость к действию фторидов соотнесена с глубиной выщелоченного слоя; установлена определенная корреляция между этими характеристиками. Выявлена роль различных компонентов в формировании силикатного «гелевого слоя», обеспечивающего устойчивость к действию травящего компонента. Определено направление изменения составов стёкол, обладающих высокой устойчивостью к действию кислых фторидных сред.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ ОЛИГОФЛУОРЕНИЛФЕНИЛЕНОВ

Шаповалов А. В.

аспирант, 3 год обучения

Лаборатория функциональных полимерных систем

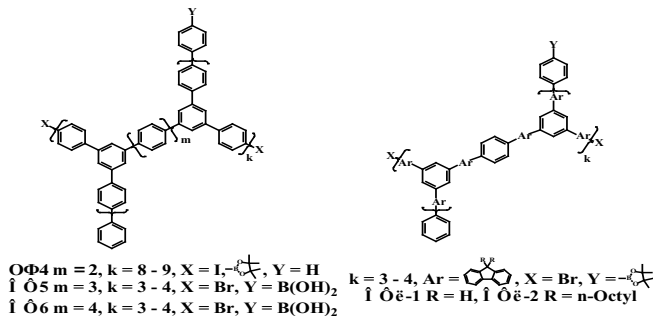
ИНЭОС РАН, Москва, Россия

Shapovalov-alex@yandex.ru

д. ф.-м. н., проф. Нурмухаметов Р. Н., д. х. н. Хотина И. А.

Развитие химии разветвленных олигомеров в последние два десятилетия открыло возможности создания люминесцирующих веществ с новой молекулярной структурой. Особенностью таких соединений является то, что в них компактно сгруппировано большое число хромофорных групп. Это создает предпосылки для получения материалов со сниженной вероятностью концентрационного тушения люминесценции. К настоящему времени синтезированы разветвленные олигомеры с включением фениленвиниленовых, фениленацетиленовых, карбазольных, флуореновых, тиофеновых и некоторых других хромофорных групп. На основе разветвленных олигомеров были получены однородные пленки, использованные при создании новых полупроводниковых светодиодах [1]. Однако одним из слабых мест работ по разветвленным олигомерам является отсутствие установления связи их люминесцентных свойств с молекулярной структурой.

В настоящей работе была поставлена задача получения разветвленных олигомеров, содержащих п-полифенильные хромофорные группы. Это обусловлено тем, что некоторые линейные п-полифенилы (такие как п-терфенил и п-кватерфенил) обладают высоким квантовым выходом флуоресценции, благодаря чему они нашли широкое практическое применение. В условиях реакции Сузуки был осуществлен синтез разветвленных олигофениленов с различной длиной сопряженной цепи: четыре (ОФ4), пять (ОФ5) и шесть (ОФ6) сопряженных бензольных колец. Было установлено, что полученные спектры поглощения и флуоресценции растворов ОФ4, ОФ5 и ОФ6 определяются преимущественно наиболее длинноволновым хромофором — п-кватерфенилом, п-пентафенилом и п-гексафенилом соответственно. Полученные олигомеры обладают высоким квантовым выходом флуоресценции в растворе, а у ОФ5 и ОФ6 он достигает единицы. Важной особенностью изученного ряда разветвленных олигофениленов является то, что из них получены тонкие прозрачные пленки, которые обладают яркой сине-голубой флуоресценцией.



Получить разветвленные олигофенилены, которые бы содержали более длинные ($m > 4$) полифенильные хромофоры, в данной работе не удалось, но нам удалось увеличить число фенильных колец в сопряженной цепочке путем вставления флуоренильных звеньев. В условиях реакции Сузуки были получены два разветвленных олигофлуоренилфенилена, хромофоры которых содержат сопряженную цепочку из семи бензольных колец. В первом из них содержались незамещенные флуореновые фрагменты (ОФл-1), а во втором — 9,9-ди-*n*-октилфлуореновые фрагменты (ОФл-2). Оказалось, что для растворов ОФл-1 низкой концентрации (10^{-6} – 10^{-5} моль/л) в спектре флуоресценции наблюдается одна полоса с максимумом при 391 нм, а для более концентрированных растворов (10^{-4} – 10^{-2} моль/л) наблюдается вторая полоса слабой флуоресценции с максимумом в области 550 нм. Для концентрированных растворов ОФл-2 длинноволновой эмиссии не наблюдалось. Еще более ярко длинноволновая полоса флуоресценции проявляется у пленок. В спектре флуоресценции пленки ОФл-1 наблюдаются обе полосы, причем длинноволновая полоса оказывается значительно интенсивнее, чем более коротковолновая полоса. В случае свежеприготовленной пленки ОФл-2 длинноволновой полосы флуоресценции не наблюдается, однако для этой же пленки спустя 1 месяц также наблюдается появление полосы флуоресценции в области 550 нм. Мы полагаем, что за длинноволновую эмиссию олигофлуоренилфениленов ответственен продукт окисления флуорена — флуоренон. Это подтверждается данными ИК-спектра ОФл-1, в котором присутствует полоса 1700 см^{-1} , характерная для кето-групп. Полученные результаты позволяют заключить, что фениленовые олигомеры предпочтительнее олигофлуоренилфениленов, т.к. последние менее устойчивы и со временем в них происходит окисление флуоренильных звеньев.

Литература:

[1] Gao C., Yan D. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 183—275 (2004).

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ РЕКОМБИНАЦИИ НИТРОЗО- И КАРБНИЛОКСИДОВ

Птицына А. А.

аспирант, 2 год обучения
ИОХ УНЦ РАН, Уфа, Россия

Ptitsina2@yandex.ru
д. х. н., проф. Хурсан С. Л.

В данной работе с помощью методов квантовой химии было проведено исследование реакций расщепления HNOO и H_2COO . В приближении MCQDPT2//CASSCF в различных активных пространствах и с использованием базисных наборов 6—31G (d), 6—311G (d, p) и 6—311+G (d, p) было показано, что пути гибели молекул нитрозо- и карбонилосидов схожи между собой (рис. 1).

Было показано, что как для нитрозо- так и для карбонилосидов данный процесс протекает через образование ациклического димера. Образование циклического димера для обеих структур возможно только через образование цепочечного димера, так как (3+3) циклоприсоединение протекает с нарушением орбитальной симметрии и запрещено по правилу Вудворда-Хоффмана. Более того, для карбонилосидов существование ациклического бирадикального димера имеет экспериментальное подтверждение [3].

Далее было установлено, что возможны два пути превращения ациклического интермедиата. Первое направление приводит к образованию циклического димера: тетраоксана для карбонилосидов [3] и 2,3,5,6-тетраоксо-1,4-диазинана — для нитрозооксидов [4]. Второй путь превращения приводит к образованию молекулярного кислорода и нитрозосоединения для HNOO или кетона (альдегида) для H_2COO .

В ходе исследования реакций расщепления нитрозо- и карбонилосидов было проведено исследование ППЭ всех возможных превращений реагентов и всех интермедиатов, были найдены активационные барьеры и соответствующие им переходные состояния, а так же установлены энергетические характеристики всех стадий изучаемых процессов.

Литературный анализ кинетики данных процессов показал, что реакция гибели карбонилосидов бимолекулярна [5], тогда как для нитрозооксидов характеризуется первым порядком [6]. Бимолекулярности гибели H_2COO приписывается второй кинетический порядок по концентрации карбонилосидов, что согласуется с механизмом их рекомбинации на синглетной ППЭ, тогда как первый порядок в реакции нитрозооксидов заключается в том, что лимитирующей стадией процесса для HNOO может являться синглет-

триплетный переход с последующим взаимодействием синглетных и триплетных молекул.

Данный механизм вероятен при превращениях молекул в фотолитических условиях, что согласуется с литературными данными.

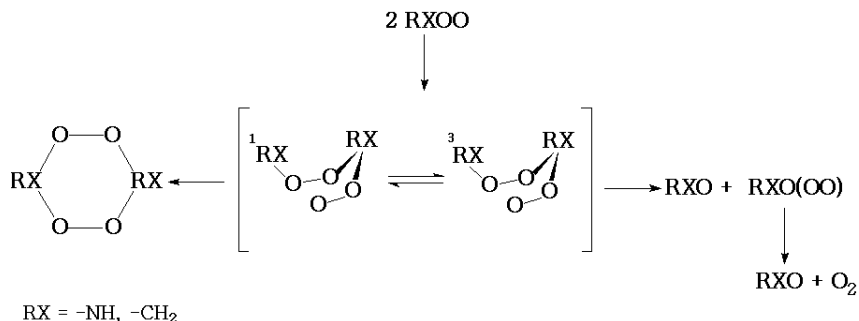


Рис. 1 Предлагаемый механизм гибели для HNOO и H₂COO

Литература:

- [1] Laursen, S. L., Grace, J. E., Jr., DeKock, R. L., Spronk, S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12583—12594, (1998).
- [2] Steinke, T., Hansel, E., Timothy, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9107—9108, (1989).
- [3] Barton, M., Ebdon, J. R., Foster, A. B., Rimmer, S., *Organic and Biomolecular Chemistry*, **3** (7), 1323—1329, (2004).
- [4] Srinivasan, A., Kebede, N., Saavedra, J. E., Nikolaitchik, A. V., Brady, D. A., Yourd, E., Davies, K. M., Keefer, L. K., Toscano, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (23), 5465—5472, (2001).
- [5] Scaiano, J. C., McGimpsey, W. G., Casal, H. L., *J. Org. Chem.*, **54**, 1612—1616, (1988).
- [6] Чайникова, Е. М., Хурсан, С. Л., Сафиуллин, Р. Л., *Кинетика и катализ*, **47** (4), 566, (2006).

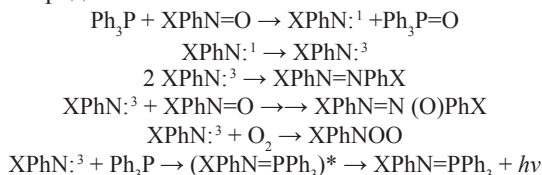
Работа поддержана грантом РФФИ: 09—03—00411.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В РЕАКЦИИ ДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЯ НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКИМИ ФОСФИНАМИ

Шамукаев В. А.

аспирант, 2 год обучения
Лаборатория химической кинетики,
ИОХ УНЦ РАН, г. Уфа, Россия
ShamukaevVA@gmail.com
д. х. н. Сафиуллин Р. Л.

Нами впервые обнаружена хемилюминесценция (ХЛ) в видимой области с максимумом около 570 нм (что соответствует энергетическому переходу ≈ 240 кДж/моль), сопровождающая реакцию дезоксигенирования нитрозобензолом ароматических фосфинов [1]. Проведенный анализ зависимости максимальной интенсивности ХЛ от концентраций реагирующих веществ и кислорода, содержащегося в реакционной среде, показал, что максимальная интенсивность ХЛ прямо пропорциональна квадрату концентрации фосфина, обратно пропорциональна концентрации кислорода, а при увеличении концентрации нитрозосоединения выходит на постоянный уровень. Исходя из этих наблюдений, был предложен механизм реакции, кинетическое моделирование которого адекватно описывает экспериментально полученные зависимости максимальной интенсивности ХЛ от концентрации реагентов и кислорода.



Согласно данному механизму, за образование эмиттера ХЛ ответствен фосфинимин, образующийся в результате взаимодействия ароматического фосфина с фенилнитреном. Данное утверждение хорошо согласуется с результатами флуоресцентного анализа фосфинимина и проведенными квантовохимическими расчетами (U-B3LYP/6—31G (d)) изменения энтальпии данного взаимодействия, что подтверждает предполагаемый механизм.

Литература:

- [1] Чайникова Е. М., Терегулова А. Н., Шамукаев В. А., Сафиуллин Р. Л. *Химия высоких энергий*, **43**, 191—192 (2009).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ С=C СВЯЗИ АРОМАТИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КЛАСТЕРАХ ЗОЛОТА

Мухамедзянова Д. Ф.

аспирант, 1 год обучения

кафедра физической химии, химический факультет
МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация
mukhamedzyanova@phys.chem.msu.ru

д. ф.-м. н. Кузьменко Н. Е.; к. х. н., доцент Пичугина Д. А.

Активация С=C связи углеводородов (C_xH_y) является ключевой стадией в гетерогенном катализе при гидрировании, окислении, изомеризации. Нанесенные наночастицы золота на оксиды металлов проявляют высокую активность в изомеризации аллилбензола, при этом скорость реакции зависит от размера и морфологии частицы, а также от наличия на поверхности центров $Au^{\delta+}$ [1]. Исследование природы адсорбционных центров необходимо для выявления особенностей активации углеводородов на малых металлических кластерах, что, несомненно, связано с усовершенствованием методик приготовления катализаторов. Одними из методов, позволяющих изучать структуру молекулы и моделировать ее адсорбцию на поверхности металла, в том числе нанокластеров, являются методы квантовой химии.

Цель работы заключалась в моделировании адсорбции и активации алифатических (этилен) и ароматических (бензол, стирол, аллилбензол) углеводородов на наночастицах золота. В качестве моделей наночастицы были рассмотрены кластеры Au_{20} и Au_{21}^+ . Все расчеты были проведены методом функционала плотности (DFT) с неэмпирическим локальным функционалом PBE в программе PRIRODA. Учет релятивистских эффектов для золота был проведен в нерелятивистском (псевдопотенциал SBK) и в скалярно-релятивистском подходах. Энергию связи углеводорода C_xH_y с кластером (E_b) рассчитывали с учетом ошибки суперпозиции базисного набора.

Для каждого углеводорода была проведена оптимизация структуры комплексов $C_xH_yAu_n$, различающихся координацией C_xH_y относительно неэквивалентных атомов кластера. Установлено, что рассчитанное значение E_b всех исследуемых углеводородов с кластером Au_{20} зависит от строения кластера и определяется типом атома (рис. 1), на котором происходила активация. Так, для адсорбции этилена на Au_{20} были получены следующие значения E_b : угловой атом (56 кДж/моль) > реберный

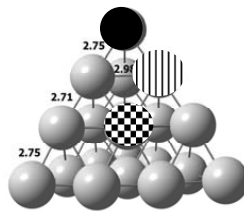


Рис. 1. Кластер Au_{20} :

● - угловой атом, ▨ - реберный атом, ▣ - граневый атом.

атом (20 кДж/моль) > граниевый атом (14 кДж/моль). При адсорбции стирола и аллилбензола рассматривались два случая: (1) координация С=С связи заместителя либо (2) координация ароматической системы по одному из атомов в кластере. Показано, что для первого случая характерны большие значения E_b и увеличение длины С=С связи на 0.05 Å по сравнению с изолированным C_xH_y . Дефектный и заряженный кластер Au_{21}^+ обладает большей адсорбционной способностью, чем Au_{20} . Анализ молекулярных орбиталей выявил эффективное взаимодействие между граничными орбиталями C_xH_y и Au_{21}^+ , что приводит к переносу электронной плотности с алкена на металл и обратно.

Согласно проведенному моделированию активация С=С связи углеводородов преимущественно проходит на низкокоординированных атомах кластера по донорно-акцепторному механизму. При переходе к дефектному и положительно заряженному Au_{21}^+ энергии связи значительно увеличиваются, что приводит к эффективной активации С=С связи углеводорода.

Литература:

[1] Tkachenko O. P., Kustov L. M., Nikolaev S. A., Smirnov V. V., Klementiev K. V., Naumkin A. V., Volkov I. O., Vasil'kov A. Yu., Murzin D. Yu., *Top. Catal.*, **52**, 344—350 (2009).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК 107.2011.3 и РФФИ 10.03.00999.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТИОЛОВ НА НАНОРАЗМЕРНОМ ЗОЛОТЕ

Аскерка М. С.

студент, 5 курс

кафедра физической химии, химический факультет

МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия

Askerka.M@gmail.com

к. х. н. Пичугина Д. А.

Адсорбция серосодержащих соединений на наноразмерном золоте является актуальной темой исследования в связи с возможностью образования самоорганизованных монослоев (СОМ) на поверхности металла [1]. Большой интерес вызывают СОМ, в состав молекул которых входят одновременно серосодержащий фрагмент и хелатирующая группировка, способная координировать катион переходного металла с образованием сложных архитектур из наночастиц [2].

Цель работы состояла в квантово-химическом моделировании адсорбции серосодержащих органических соединений RSH (метилтиола и производных пиридин-бензимидазола) на модельных кластерах золота, протекающей по следующей схеме:



Исследование включало в себя оптимизацию структур органических тиолов, кластеров золота, локализацию переходных состояний и интермедиатов реакции.

Первым этапом взаимодействия органического тиола и кластера золота является адсорбция с сохранением связи S-H (рис. 1, а). Систематическое изучение адсорбции органических тиолов (рис. 1, в), содержащих различное количество атомов углерода в заместителе $(\text{CH}_2)_n$ ($n < 7$), на малых кластерах золота Au_m ($m < 6$) показало, что наиболее активны в этом процессе атомы золота с низким координационным числом. Энергия связи тиола с кластером не зависит от длины углеводородного радикала в заместителе и уменьшается с ростом числа атомов в кластере.

Второй стадией реакции является необратимая химическая адсорбция, сопровождающаяся диссоциацией S-H связи (рис. 1, б). Найден возможный путь диссоциативной адсорбции тиолов на модельном адсорбционном центре. Показано, что найденный путь не изменяется при увеличении длины углеводородной цепи тиола и не зависит от наличия функциональных групп.

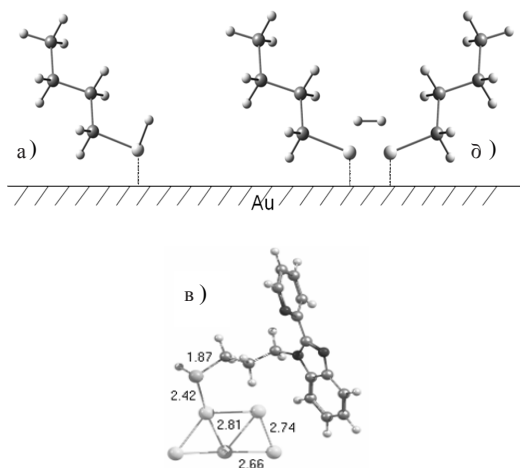


Рис. 1. Возможные типы взаимодействия тиола с поверхностью золота (а,б), а также структура комплекса функционального тиола с кластером Au_3 (в)

Литература:

- [1] Heimel G., Romaner L., Bredas J. L., Zojer E. *Surf. Sci.*, **600**, 4548—4562 (2006).
[2] Schreiber F. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 881—900 (2004).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ПРОИЗВОДНЫХ

Марочкин И. И.

аспирант, 2 год обучения
кафедра физической химии, химический факультет
МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
imaroch@gmail.com
д. х. н. Дорофеева О. В.

Наличие фармакофоров в молекулах производных барбитуровой кислоты обуславливает интерес к исследованиям этих соединений [1].

Квантово-химические расчеты [2,3] сходятся в том, что молекула находится в газовой фазе в трикетоформе (рис. 1).

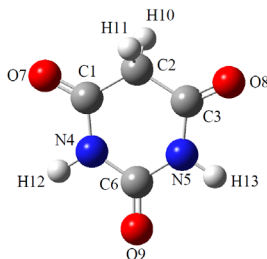


Рис. 1. Нумерация атомов в молекуле барбитуровой кислоты

Экспериментальных исследований структуры барбитуровой кислоты в газовой фазе ранее не проводилось. Квантово-химические расчеты различного уровня приводят к двум возможным конформациям молекулы — плоской симметрии C_{2v} или неплоской форме конверт симметрии C_s . Однако учитывая низкое значение частоты колебаний, приводящей к выходу атома C2 из плоскости кольца (25 см^{-1}), конформацию конверт следует рассматривать как результат инверсии цикла относительно плоской равновесной структуры.







Поэтому анализ электронографических данных проводился в рамках динамической модели для геометрически согласованной $r_{\text{нi}}$ -структуры.

В результате МНК-анализа экспериментальных функций интенсивности рассеяния определены структурные параметры молекулы: $r(C1-C2) = 1.526 \pm 0.007 \text{ \AA}$, $r(C1-N4) = 1.393 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $r(C6-N4) = 1.396 \pm 0.004 \text{ \AA}$, $r(C1-O7) = 1.210 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $r(C6-O9) = 1.215 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $\angle C1-C2-C3 = 117.4 \pm 0.7^\circ$, $\angle C2-C1-N4 = 116.4 \pm 0.5^\circ$, $\angle C2-C1-O7 = 122.6 \pm 0.5^\circ$. Некоторое завышение длины связи C1–C2 по сравнению с рассчитанными теоретически, может являться результатом инверсионного колебания большой амплитуды. Полученные значения структурных параметров сравниваются с параметрами родственных соединений.

Для моделирования реакций с участием барбитуровой кислоты и ее производных большое значение имеет информация о термодимических свойствах этих соединений. В работе рассчитаны энтальпии образования этих соединений с использованием метода Gaussian-4 (G4) [4], являющегося в настоящее время одним из самых точных в оценке термодимических величин. Для установления точности метода G4 прежде всего были рассчитаны значения энтальпий образования соединений, для которых имеются экспериментальные данные (табл. 1). Как видно, метод демонстрирует высокую точность. Наибольшее расхождение наблюдается для диэтилбарбитуровой кислоты, что может быть объяснено увеличением числа атомов в молекуле. Метод G4 использовался далее для расчета энтальпий образования соединений, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

Таблица 1

Сравнение экспериментальных значений энтальпии образования с рассчитанными методом G4 для барбитуровой кислоты и ее производных

	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль			$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	
	Эксп.	G4		Эксп.	G4
	-176.7	-174.8		-534.3	-530.8
	-470.8	-468.6		-590.6	-596.3
	-201.1	-204.8		-635.8	-649.4

Литература:

[1] Bojarski J., Mokrosz J., Barton H., Paluchowska M. *Recent progress in barbituric*

acid chemistry. In: Katritzky AR (ed) Advances in heterocyclic chemistry Academic Press, Inc., New York, 38. (1985)

- [2] Ralhan S, Ray N *J Mol Struct* **634**,83—88 (2003)
 [3] Senthilkumar K, Kolandaivel P *J Comput Aided Mol Des* **16**, 263 (2002)
 [4] Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. *J Chem Phys* **126**, 084108 (2007)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 1,8-БИС (ДИМЕТИЛАМИНО)НАФТАЛИНА И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Макарова М. В.

магистр, 2 курс

Кафедра квантовой химии, Химический факультет

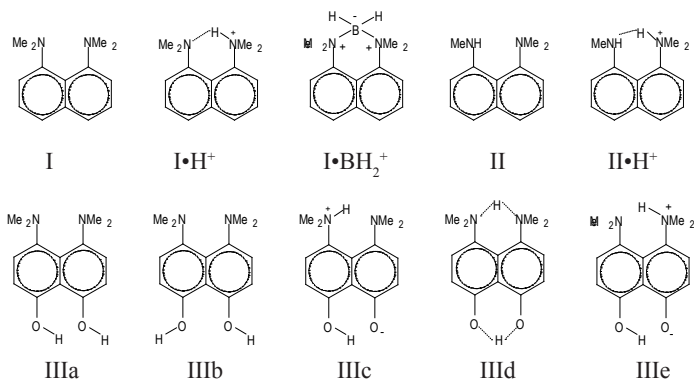
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

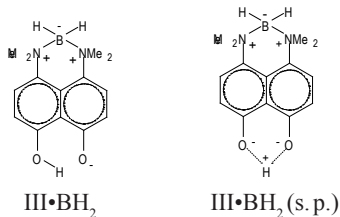
mcmury@yandex.ru

к. х. н., доцент Семенов С. Г.

1,8-бис (диметиламино)нафталин «протонная губка» обладает чрезвычайно высокой термодинамической основностью в сочетании с низкой кинетической основностью.

В настоящей работе квантово-химическим методом PBE0/сс-pV (T, D)Z с использованием компьютерной программы GAUSSIAN 03 [1] определены равновесные структурные параметры, дипольные моменты, относительные энергии и колебательные спектры 1,8-бис (диметиламино)-нафталина (I), 1-диметиламино-8-метиламинонафталина (II), 1,8-бис- (диметиламино)-4,5-дигидроксиафталина (III), а также соответствующих комплексов с H^+ и BH_2^+ в вакууме и в растворе. Изучено влияние полярного растворителя на внутримолекулярную водородную связь и прототропную таутомерию 1,8-бис (диметиламино)-4,5-дигидрокси-нафталина.





Энергия сродства к протону 1,8-бис (диметиламино)нафталина составляет 247 ккал/моль в газовой фазе и 285 ккал/моль в воде. Водородные связи в катионе $\text{I} \cdot \text{H}^+$ характеризуются длинами NH 1.115, 1.521 и NN 2.596 Å, в то время как рентгеноструктурный анализ кристаллов малеината дает соответственно 1.17, 1.49 и 2.606 Å [2]. Вместе с тем результаты РСА дигидрата гидробромида лучше согласуются с расчетными параметрами симметричной структуры $\text{I} \cdot \text{H}^+$ (s. p.) [3].

Атомы азота 1,8-бис (диметиламино)нафталина способны акцептировать также катион BH_2^+ из молекулы диборана. Энергия связи BH_2^+ с молекулой 1,8-бис (диметиламино)нафталина составляет 166 ккал/моль в газовой фазе.

Согласно результатам квантово-химического расчета соединение **III** в газовой фазе должно существовать в молекулярной форме **IIIa** с небольшим дипольным моментом 3.0 Д, которая стабилизирована внутримолекулярной водородной связью, характеризующейся длинами ОН 0.966, 1.724 и ОО 2.574 Å и энергией 7 ккал/моль. Однако в ацетонитриле на 6 ккал/моль выгоднее цвиттерионные структуры с дипольными моментами 19.7 Д (**IIIc**), 19.4 Д (**IIIe**), которые практически не отличаются друг от друга по энергии. В вакууме энергии этих структур на 3 ккал/моль выше энергии структуры **IIIa**. **Поляризуемая среда оказывает на водородные связи ОНО в соединении III намного более сильное влияние, чем на NHN.**

Литература

- [1] Frisch M. J. et al. GAUSSIAN-03, Rev. B.05. Pittsburgh PA: Gaussian, 2003.
- [2] Bartoszak E. et al. J. Chem. Soc., Faraday Trans., **89** (12), 2085—2094 (1993).
- [3] Pyzalska D. et al. J. Cryst. Spectr. Res., **13** (3), 211—220 (1983).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ*СРЕДА, 20 АПРЕЛЯ***ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИТОВ ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА-МОНТМОРИЛЛОНИТ**

Авагимова Н. В.

магистр, 1 курс

кафедра Химической Термодинамики и Кинетики, Химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

avagimova-natalia@yandex.ru

асп. Пулялина А. Ю.

Благодаря высокому уровню адгезии к материалам различной природы, а также широкому диапазону физико-химических характеристик эпоксидные смолы находят широкое применение во многих отраслях промышленности, в частности в качестве универсальных клеев и связующих в стеклопластиках. Хорошие механические показатели и электроизоляционные свойства делают их наиболее перспективными для использования в качестве основ для порошковых красок [1]. Однако новые технологические задачи требуют увеличения коррозионной устойчивости и барьерных показателей материалов на основе эпоксидной смол.

Одним из наиболее эффективных способов получения материалов с новыми свойствами является модификация полимерных основ неорганическими частицами. Внедрение неорганических добавок в полимерную матрицу в большинстве случаев значительно влияет на показатели прочности и проницаемость материалов. Поэтому физико-химическое исследование новых композитов является первоочередной задачей.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны композиты из эпоксидной смолы (ЭС) и добавок монтмориллонита (ММТ). ММТ является широко распространенным глинистым минералом подкласса слоистых силикатов. Введение ММТ в полимерную матрицу зачастую приводит к увеличению термостойкости, механической прочности, а так же снижению диффузионных и транспортных свойств, что делает перспективным его для использования в качестве модификатора ЭС [2]. Целью работы является комплексное исследование физико-химических свойств ЭС—ММТ.

Эпоксидные композиты в виде пленок получали путем смешения компонентов в растворе или расплаве, отливкой на стеклянную пластину и последующим отверждением.

Барьерные свойства ЭС—ММТ были исследованы в процессах переработки. Первапорация или испарение через полимерную пленку позволяет определить проницаемость исследуемых объектов по отношению к тем или иным жидкостям. Эксперименты проводили в вакуумном режиме при температуре 50 °С. Толщина исследуемых пленок составляла 50—100 мкм.

Ввиду особого механизма первапорации, заключающегося в селективной сорбции жидкости на поверхности пленки, диффузии через полимерную матрицу и десорбции в парообразном состоянии с обратной стороны пленки, транспортные свойства ЭС—ММТ также изучали путем проведения сорбционных экспериментов. На основании полученных данных были рассчитаны основные сорбционные параметры, эффективные коэффициенты диффузии были определены путем построения кривых кинетики сорбции/десорбции.

Установлено, что введение ММТ приводит к изменениям физико-химических свойств композитов ЭС—ММТ. Причем композиты, полученные из расплава, показывают более высокие показатели прочности и барьерные свойства по сравнению с ЭС—ММТ, полученными из раствора.

Литература:

- [1] Воробьев А., Эпоксидные смолы, Ж. Компоненты и технологии, № 8, 170—173, (2003).
- [2] В. А. Герасин, Т. А. Зубова, Ф. Н. Бахов, А. А. Баранников, Н. Д. Мерекалова, Ю. М. Королёв, Е. М. Антипов, Ж. Российские нанотехнологии, Т. 2, 90—105 (2007).

Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00812, а также частично поддержана исследовательским грантом Санкт-Петербургского государственного университета (рег. № 12.0.105.2010 (01201052803)).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИОСКОПИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРИБОРЕ ДСК-500

Агафонова Е. В.

аспирант, 2 год обучения
кафедра РТУ, ИТФ
СамГТУ, г. Самара, Россия
ev-agaf@yandex.ru
д. х. н. Моценский Ю. В.

Понижение температуры плавления загрязненного вещества по сравнению с чистым веществом называется криоскопией. Криоскопический метод широко используется для определения чистоты веществ. Для нахождения чистоты вещества криоскопическим методом по одной из методик необходимо знать криоскопическую константу вещества. [1]

Существуют два способа нахождения криоскопической константы. Первый способ позволяет вычислить криоскопическую константу путем введения специально подобранных искусственных примесей, понижающих температуру плавления вещества. Этот способ подходит для веществ, которые имеют склонность к переохлаждению или стеклованию. Мы использовали способ нахождения криоскопических констант лекарственных веществ исходя из их теплот и температур плавления. Такой же способ использовали в своих работах R. W. Kreis и R. H. Wood [2], Смирнова Н. Н. [3], при этом криоскопическая константа определялась по формуле:

$$K = \frac{\Delta H_{пл}}{RT_{пл}^2}$$

где $\Delta H_{пл}$ и $T_{пл}$ — соответственно энтальпия и температура плавления лекарственного вещества;

R — газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К).

Энтальпию и температуру определяли экспериментально при помощи дифференциального сканирующего калориметра ДСК-500. [4] Использование сканирующего калориметра позволяет быстро, и с достаточной точностью определить температуру ($\pm 1^{\circ}$ С) и теплоту плавления (погрешность измерения 1—10 %) лекарственных веществ, а также других фазовых и полиморфных переходов, получить информацию о термическом поведении вещества, оценить теплоемкость.

Для проведения опыта брались 5—7 навесок лекарственного вещества массой 10—20 мг. Навески взвешивались на аналитических весах с точно-

стью до 0,05 мг, а затем при помощи пресса завальцовывались в специальные алюминиевые контейнеры. Программирование нагревания образцов проводили в атмосфере воздуха, обычно со скоростью сканирования 4⁰ С/мин, чувствительность прибора при этом составляла 2 мВ/мВт.

Для более точного определения опытных величин нами была проведена калибровка прибора по температуре и теплоте на используемых чувствительности и скорости сканирования. Калибровку проводили по высококочистым металлам: индию, олову и кадмию. Результаты калибровки уточнялись по органическим веществам: бензойной кислоте, фенацетине и др.

Температуру плавления определяли как точку на термограмме, соответствующую пересечению касательной, проведенной к фронтальной части пика плавления, и базовой линии. Теплота плавления определялась по площади пика под кривой плавления в координатах зависимости дифференциальной температуры от времени.

В результате, в работе был реализован метод нахождения криоскопической константы лекарственных веществ исходя из температуры и энтальпии плавления, которые были определены на приборе ДСК-500. При этом погрешность определения криоскопической константы не превышала 10 %.

Литература:

- [1] Barnard-Smitha D. G., Whitea P. T. *Analytica Chimica Acta*, 17, 125—132 (1957).
- [2] Kreis R. W., Wood R. H. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1, 523—526 (1969).
- [3] Smirnova N. N. *Thermochemica Acta*, 409, 55—62 (2004).
- [4] Мощенский Ю. В. ПТЭ, 6, 143—144 (2003).

Катализаторы гидрирования непредельных соединений, полученные методом лазерной абляции на углеродных носителях

Аксенов И. А.; Абрамовская Е. А.

студент, 5 курс; студент, 1 курс
кафедра химии нефти и органического катализа,
химический факультет

МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
aksenov.ivan@gmail.com

д. х. н. Максимов А. Л., к. х. н. Путилин Ф. Н.

Гидрирование непредельных ароматических соединений является важным процессом в нефтехимической промышленности. В реакциях гидрирования используются катализаторы, включающие в себя носитель и части-

цы металла. Традиционные методы получения нанесенных катализаторов не всегда позволяют контролировать размер частиц активного компонента, и, как правило, предполагают получение катализатора с использованием в качестве предшественников соединения металлов (соли, оксиды и др.). Прямое нанесение металла позволяет осуществить метод лазерной абляции. В данной работе в качестве носителя были выбраны 2 типа углеродной ткани (удельная площадь поверхности 3,4 м²/г и 7,2 м²/г). В качестве металла был выбран палладий. Использован KrF-лазер, 248 нм, длительность импульса ~20 нс, 8000 импульсов, энергия лазера 50 мДж. Получены частицы от 2 до 4 нм. Методом РФЭС установлено, что на поверхности носителя находится металлический палладий и оксиды палладия. Активность катализаторов исследовалась в реакциях гидрирования различных ненасыщенных соединений. Было установлено, что полученные катализаторы демонстрируют высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования непредельных углеводов.

Литература:

- [1] Selim S.; Michael K. *Catalysis Today* 117, 291—296, (2006)
[2] Локтева Е. С., Ростовщикова Т. Н. *Кинетика и катализ*, 49, 5, 784—792, (2008)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ Н₂О₂ НА КЛАСТЕРАХ Au₈, Au₇Pd И Au₄Pd₄

Белецкая А. В.

аспирант, 1 год обучения
кафедра физической химии, Химический факультет
МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
anbelna@rambler.ru
д. ф.-м. н. Кузьменко Н. Е., к. х. н. Пичугина Д. А.

Наночастицы металлов, нанесённые на различные носители, являются перспективными катализаторами многих процессов. Например, катализаторы, как на основе золота, так и на основе палладия проявляют каталитическую активность в реакции синтеза пероксида водорода из водорода и кислорода. Использование биметаллических катализаторов на основе золота и палладия позволяет существенно повысить селективность данной реакции. Объяснение подобного синергетического эффекта возможно с помощью современных квантово-химических методов.

Целью данной работы являлось изучение процесса образования пероксида водорода из кислорода и водорода на модельных кластерах Au₈, Au₇Pd

и Au_4Pd_4 методом функционала плотности с функционалом PBE и псевдопотенциалом SBK.

Выбранные кластеры потенциально могут катализировать реакцию образования пероксида водорода из водорода и кислорода, так как на их поверхности наиболее предпочтительна молекулярная активация кислорода, что необходимо для селективного образования H_2O_2 . Адсорбция водорода на Au_8 протекает по диссоциативному механизму. Показано, что миграция водорода по поверхности кластера осуществляется в несколько стадий с низкими энергетическими барьерами. Важно отметить, что смешанные кластеры Au_7Pd и Au_4Pd_4 более активны в реакции прямого синтеза пероксида водорода, так как энергетический барьер миграции атома водорода к OON , приводящего к образованию H_2O_2 незначителен, и составляет 27,5 кДж/моль и 35,5 кДж/моль в случае Au_7Pd и Au_4Pd_4 соответственно. При образовании H_2O_2 на Au_8 энергетический барьер рассматриваемой стадии составляет 83,4 кДж/моль. Повышенная каталитическая активность смешанных наночастиц, а также зависимость активности от отношения Au/Pd в кластере, вероятно, связана с перераспределением заряда в смешанных кластерах золота и палладия.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ВОДЫ В СЛОИСТЫХ ОКСИДАХ MNdTa_2O_7 (M= Na, K, Rb, Cs)

Буровихина А. А., Числов М. В.

студент, 4 курс; аспирант, 2 год обучения
кафедра химической термодинамики и кинетики,
химический факультет СПбГУ,

Санкт-Петербург, Россия

Alenka.chem@gmail.com

д. х. н., проф., Зверева И. А.

Сочетание способности к интеркаляции и наличия полупроводниковых свойств у многих слоистых оксидов привело к интенсивному исследованию фотокаталитических процессов с их участием. Интеркаляция воды (обратимый процесс вхождения молекул воды в межслоевое пространство в структуре слоистых оксидов) рассматривается как один из факторов, влияющих на их фотокаталитические свойства. Возможность влияния на интеркаляционные свойства сложных оксидов путем варьирования их химического состава открывает широкие возможности модифицирования их фотокаталитических свойств.

Целью данной работы является исследование интеркаляции воды в структуру слоистых перовскитоподобных оксидов $MNdTa_2O_7$ ($M=Na, K, Rb, Cs$).

В задачи работы входило:

- Синтез сложных слоистых оксидов $RbNdTa_2O_7$ и $CsNdTa_2O_7$ по керамической технологии, и исследование их интеркаляционных свойств.
- Синтез и исследование гидратации межслоевого пространства оксидов $NaNdTa_2O_7$ и $KNdTa_2O_7$, полученных путем ионного обмена из сложного оксида $CsNdTa_2O_7$.

Соединения $RbNdTa_2O_7$ и $CsNdTa_2O_7$ получали по керамической технологии при атмосферном давлении воздуха при температуре 1000 °С в течение 10 часов. Контроль за результатами синтеза осуществляли с помощью рентгенофазового анализа.

Поскольку сложные оксиды $NaNdTa_2O_7$ и $KNdTa_2O_7$ не удастся получить по керамической технологии, то их синтез осуществляли по реакции ионного обмена катионов Cs^+ в оксиде $CsNdTa_2O_7$ путем обработки расплавами $NaNO_3$ и KNO_3 при температуре 360 °С.

Для исключения возможности обмена ионов щелочных металлов на ион H^+ выделение продукта синтеза из затвердевшей реакционной смеси производили путем обработки растворами соответствующих щелочей при $pH > 13$. Вещества $RbNdTa_2O_7$ и $CsNdTa_2O_7$ так же подвергались обработке растворами $RbOH$ и $CsOH$ при $pH > 13$ для исследования интеркаляции воды в межслоевое пространство. Все вещества после обработки щелочами фильтровали и высушивали на воздухе. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Thermo ARL X'TRA) и термогравиметрического анализа (термомикровесы Netzsch TG 209 F1 Iris).

Рентгенофазовый анализ, проведенный до и после термогравиметрического исследования для всех полученных образцов, показал неизменность положения рефлексов полученной фазы для всех синтезированных соединений, кроме оксида $NaNdTa_2O_7$. Напротив, анализ дифрактограмм сложного оксида $NaNdTa_2O_7$ указывает на уменьшение параметра с решетки при нагревании. Термограмма, полученная в ходе термогравиметрического анализа, свидетельствует о том, что потеря массы происходит в два этапа, в температурных интервалах 65—105 °С и 125—165 °С. Дифрактограммы промежуточных образцов, прокаленных до 100 °С и 170 °С, показали наличие двух этапов сжатия кристаллической решетки, что свидетельствует о существовании двух этапов потери интеркалятной воды с образованием промежуточной устойчивой структуры.

Таким образом, исследование гидратации серии сложных оксидов MNdTa_2O_7 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) позволило установить возможность интеркаляции воды в межслоевое пространство только в структуре оксида $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7$. Комплексное исследование интеркаляции воды в межслоевое пространство слоистого оксида $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7$ методами РФА и ТГА показало существование в различных интервалах температур трех устойчивых соединений: $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7 \cdot 1,35\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7 \cdot 0,60\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNdTa}_2\text{O}_7$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00853).

ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ШПИНЕЛИ ОКСИДОМ ЦИНКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Васютин О.А.

аспирант, 2 год обучения

кафедра коллоидной химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

oleg_v87@mail.ru

д. х.н. Грибанова Е. В., к. х.н. Кучек А. Э.

Использование магнитных материалов [1, 2] в качестве сорбентов имеет ряд очевидных преимуществ. В связи с этим повышение сорбционной емкости и селективности таких материалов с помощью их поверхностного модифицирования становится особенно актуальным.

Для проведения исследования были синтезированы образцы магнитной шпинели состава $\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Синтез проводили методом химического соосаждения в избытке щелочи с выдерживанием на водяной бане при температуре 70—80 °С в течение часа. Модификация шпинели проводилась путем добавления различных количеств $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в конце процесса созревания шпинели с целью покрытия поверхности частиц шпинели оксидом цинка.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что все они представляют собой шпинель состава $\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. В образцах, синтезированных с модифицирующей добавкой, было обнаружено небольшое количество отдельной фазы оксида цинка. При помощи атомно-эмиссионной спектроскопии было установлено, что процентное соотношение элементов, входящих в структуру синтезированных образцов, также соответствует шпинели заданного состава. А количество оксида цинка в модифицированных образцах соответствует расчетному.

Для исследования адсорбционных свойств полученных образцов в качестве органического вещества был использован конго красный (КК), а в качестве неорганического — ионы меди. Изучение адсорбции проводилось при времени адсорбции 7 суток. Концентрация растворов КК после адсорбции определялась фотометрически с использованием спектрофотометра СФ 2000 (кюветы с толщиной оптического слоя 1 см) при длине волны $\lambda = 500$ нм (в качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода). Содержание ионов меди в растворах после адсорбции оценивалось с помощью медь-селективного электрода ХС—Cu-001, на рН-метре-ионномре “Мультитест ИПЛ-113”.

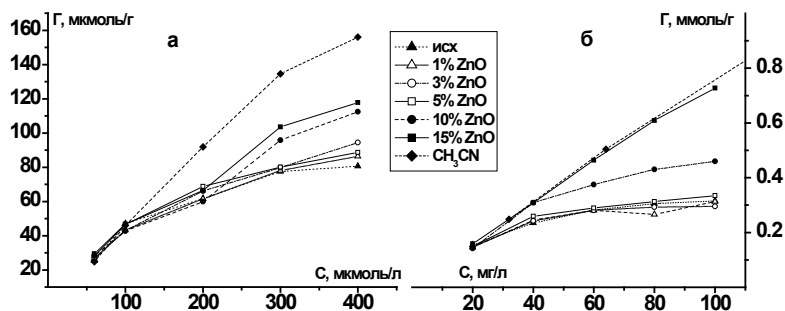


Рис. 1. Адсорбция конго красного (а) и ионов Cu^{2+} (б) на образце исходной шпинели и образцах шпинели с различной модифицирующей добавкой оксида цинка.

Результаты опытов по адсорбции КК на полученных образцах модифицированной оксидом цинка шпинели приведены на рис. 1 а. Видно, что для образцов с 1, 3, и 5% ZnO адсорбция КК практически такая же, как на образце исходной шпинели. Заметное увеличение адсорбции наблюдается для образцов с 10% и 15% ZnO.

Результаты адсорбции ионов меди приведены на рис. 1 б. Как видно из рисунка, как и в случае с КК заметное увеличение адсорбции меди наблюдается только для образцов с 10% и 15% ZnO.

В качестве дополнительной модифицирующей добавки для образца шпинели с 15% ZnO использовали CH_3CN , который добавляли в реакционную смесь в конце синтеза. Как видно из рисунка, это привело к значительному увеличению адсорбции КК. Однако, на ИК-спектре полученного образца характеристических полос CH_3CN обнаружено не было.

Таким образом, можно утверждать, что модифицирование марганец — цинковой шпинели оксидом цинка является достаточно простым, но в то же время эффективным способом улучшения ее адсорбционных свойств.

Литература

- [1] Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Д. М. Летюк. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Metallurgia, (1979).
- [2] Мечковский С. А., Лесникович А. И., Воробьева С. А., Заневская Ю. В., Козыревская А. Л., Молоток Е. В. Высокодисперсные магнитоизвлекаемые сорбенты Вестн. Белорус. Гос. Ун-та. Сер.2 (№ 3) 13—16, 79 (1998).

СВОЙСТВА КАТИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА МЕДИ (II)

Вощинский Р. В.

студент, 5 курс

кафедра физической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

crypton@inbox.ru

к. х. н., доц. Трофимов М. А.

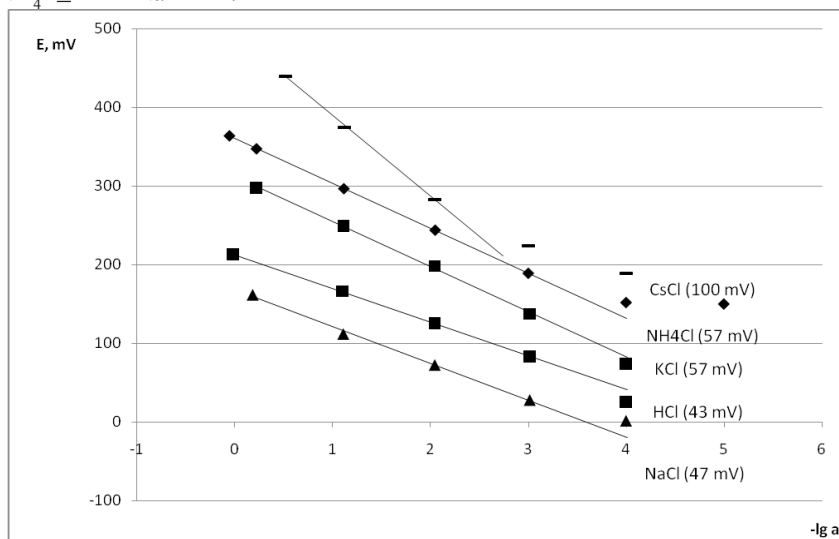
Гексацианоферраты металлов (ГЦФМ) представляют собой особый класс неорганических полимерных соединений, обладающих уникальными химическими и физическими свойствами (ионная и электронная проводимость, ионообменная способность, электрокаталитическая активность и др.) На основе ГЦФМ Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и других разработаны химические и биологические сенсоры, находящие своё применение в аналитической практике [1—3]. Эти сенсоры, в основном вольтамперометрические, представляют собой электропроводящие подложки с нанесёнными на них в виде тонких плёнок ГЦФМ. Работ, посвящённых потенциометрическим ионоселективным мембранным датчикам практически нет. В работе [4] приводятся результаты исследования свойств катионселективных мембранных электродов (Cs^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , H^+), представляющих собой тонкие плёнки соответствующих смешанных солей ГЦФ $\text{Ni}(\text{II})$, иммобилизованных на поверхность стеклоуглерода (так называемые coated-wire electrodes, или CWE).

Целью данной работы было изготовление и исследование свойств катионселективных гетерогенных мембранных электродов на основе гексацианоферрата меди (II), ПВХ и графита.

На первом этапе работы были разработаны методики изготовления мембранных композитных материалов и оценена их электропроводность для использования в мембранных электродах.

Затем потенциометрическим методом исследованы свойства электродов в водных растворах NH_4Cl , KCl , CsCl и HCl на предмет выявления катионных электродных функций.

Поскольку было обнаружено, что электроды обладают наиболее полным потенциометрическим откликом в растворах NH_4Cl и KCl , то на третьем этапе было проведено две серии исследований потенциометрических коэффициентов селективности мембран методом фиксированного мешающего влияния: в первой серии в качестве «базового» катиона был выбран ион NH_4^+ , во второй серии — ион K^+ . Обнаружен следующий ряд селективности: $\text{NH}_4^+ \geq \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+$.



Полученные данные позволяют судить о возможности использования электродов на основе гексацианоферрата меди (II) в аналитической практике в будущем.

Литература:

- [1] Karyakin A. A., *Electroanalysis*, 13, 813—819 (2001)
- [2] Tacconi N. R., Rajeswar K., Lezna R. O., *Chem. Mater.*, 15, 3046—3062 (2003)
- [3] Ricci F., Palleschi G., *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 389—407 (2005)
- [4] Giorgetti M., Scavetta E., Berrettoni M., Tonelli D., *Analyst*, 126, 2168—2171 (2001)

**АЛЛОТРОПНЫЕ МОДИФИКАЦИИ КИСЛОРОДА O_5 И O_6 :
ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СВЯЗАННОГО КЛАСТЕРА (CCSD (T))**

Гаджиев О. Б.

аспирант, 3 год обучения

кафедра физической химии, химический факультет

ННГУ, Нижний Новгород, Россия

euriscomail@mail.ru

д. х. н., Игнатов С. К.

Аллотропные модификации кислорода O_4 , O_5 и O_6 могут иметь важное применение как материалы высокой энергетической емкости и компоненты ракетных топлив. В квантово-химических исследованиях показано [1–3], что оба изомера O_4 (циклический и ациклический) распадаются с низким активационным барьером. Циклическая молекула O_5 ранее не рассматривалась. Публикации по теоретическим исследованиям O_6 редки и относятся к началу 1990-х (см., например, [4, 5]). Можно предположить, что циклическая молекула O_6 (сус- O_6) кинетически стабильнее, чем циклическая молекула O_4 (сус- O_4). Необходимо исследовать изомеры молекул O_5 и O_6 на более высоком уровне теории и вычислить ИК-спектр для последующих экспериментов по матричной изоляции.

С этой целью был выполнен поиск локальных минимумов на уровнях CCSD (fc)/cc-pVTZ и CCSD (T, full)/cc-pCVTZ, соответствующих молекулам сус- O_4 , сус- O_6 и их ациклическим (цепочечным) изомерам в синглетном и триплетном спиновых состояниях. Поиск стационарных точек выполнялся как с ограничением по симметрии, так и с полной оптимизацией всех геометрических параметров. Оптимизация геометрии на уровне CCSD (fc)/cc-pVTZ показывает существование симметричных структур сус- O_5 (C_s , конформер «конверт»), сус- O_6 (D_{2d} , конформер «лодка») и сус- O_6 (D_{3d} , конформер «кресло») в синглетном состоянии. Данные точки были выбраны как начальные приближения для оптимизации геометрии с расчётом энергии CCSD (T, full)/cc-pCVTZ. Существование локальных минимумов сус- O_5 (C_s) и сус- O_6 (D_{2d}) не подтверждено. Оптимизированные геометрические параметры сус- O_6 (D_{3d}) хорошо согласуются друг с другом: 1.412 (1.429) Å, 103.75 (103.6)°, в скобках приведены значения для CCSD (T, full)/cc-pCVTZ. Для молекулы сус- O_6 (D_{3d}) были рассчитаны гармонические колебательные частоты и их интенсивности. Рассчитанный на уровне CCSD (T, full)/cc-pCVTZ ИК-спектр состоит из линий (в скобках приведена интенсивность км/моль, вырожденные частоты подчеркнуты) 399.0 (2), 819.8 (7), 833.8 (6).

Корректность применения приближения CCSD (T, full)/cc-pCVTZ показана сравнением экспериментальных и вычисленных (в скобках) геометрических параметров и гармонических колебательных частот молекулы O_3 (1A_1): 1.278 (1.272) Å, 116.8 (117.02)° и 701.4 (719.6); 1042.1 (1062.1); 1103.0 (1157.8) cm^{-1} . Соотношение интенсивностей воспроизведено корректно.

Энергия реакции $O_3+O_3\rightarrow O_6$, рассчитанная на уровне CCSD (T, full)/cc-pCVTZ, составляет 30 кДж/моль (40 кДж/моль с учётом нулевой энергии колебаний). Нединамическая корреляция электронов может оказать существенное влияние на результат. Величина t_1 -теста составляет для O_6 (D_{3d}) 0.021 и O_6 (D_{2d}) 0.021, что ниже величины 0.04, выше которой метод CCSD (T) становится недостоверным. Данное эмпирическое правило не является однозначным критерием влияния нединамической корреляции электронов. Вырожденные орбитали O_6 (D_{3d}) и распад O_6 (D_{2d}) при оптимизации геометрии на уровне CCSD (T, full)/cc-pCVTZ указывают на необходимость проверки корректности метода CCSD (T) применением более полного разложения в уравнении метода связанного кластера.

Расчёт энергии CCSDT (Q)/cc-pCVTZ является недопустимо время-затратным. В представлено сообщении мы применяем экстраполяционный метод — анализ фокальной точки (focal point analysis). Для оценки энергии реакции на уровне CCSDT (Q)/cc-pCVTZ выполнен анализ фокальной точки с расчётом энергии на уровне CCSDT (Q)/SVP. Энергия реакции $O_3+O_3\rightarrow O_6$, рассчитанная экстраполяционным методом, составляет 47 кДж/моль, что хорошо согласуется с энергией реакции на уровне CCSD (T, full)/cc-pCVTZ.

На основе высоко-коррелированных расчётов исследованы термодинамические свойства и ИК-спектр циклической молекулы O_6 ; показано, что циклической и цепочечной структурам O_5 локальные минимумы не соответствуют.

Литература:

- [1] Hernandez-Lamonedo R., Ramirez-Solis A., JCP, 113, 4139—4145 (2000).
- [2] Hernandez-Lamonedo R., Ramirez-Solis A., JCP, 120, 10084—10088 (2004).
- [3] Røeggen I., Nilssen E. W., CPL, 157, 409—414 (1989).
- [4] Slanina Z., Thermochim. Acta, 173, 171—176 (1990).
- [5] Xie Y., H. F. Schaefer, J. H. Jang, B. J. Mhin, H. S. Kim, C. W. Yoon, and K. S. Kim, Mol. Phys. 76, 537—546 (1992).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 10-05-01112)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА, БЕНЗАЛЬДЕГИДА И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С α -ГИДРОКСИЭТИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Гапанькова С. Н.

аспирант, 2 год обучения

кафедра радиационной химии и химико-фармацевтических технологий,

химический факультет

БГУ, Минск, Беларусь

gapankova_s@mail.ru

д. х.н. Шадыро О. И.

Гидроксильированные и метоксилированные производные бензилового спирта, бензальдегида и бензойной кислоты являются представителями многочисленного класса растительных фенолов. Многие из этих соединений обладают различного типа фармакологической активностью, которую во многих случаях связывают с их антиоксидантными, антисептическими и противовоспалительными свойствами. Обладая антиоксидантными свойствами, они способны ингибировать свободнорадикальные процессы типа ПОЛ, что обусловлено наличием в их структуре гидроксильных групп. Установлено [1], что помимо процессов окисления большой вклад в повреждение биологически важных соединений вносят реакции свободнорадикальной фрагментации (СФ) гидроксилсодержащих органических веществ, реализующиеся через стадию образования α -гидроксилсодержащих углеродцентрированных радикалов (α -ГУР). Ранее было установлено, что СФ ингибируются хинонами и другими карбонилсодержащими веществами [2,3]. Способны ли гидроксильированные и метоксилированные производные бензилового спирта, бензальдегида и бензойной кислоты взаимодействовать с α -ГУР и блокировать их фрагментацию, неизвестно. Такую информацию можно получить, изучая влияние указанных соединений на образование конечных продуктов радиолитического деаэрированного этанола и его водных растворов, при γ -облучении которого образуются α -гидроксиэтильные радикалы (α -ГЭР).

В настоящей работе методом стационарного радиолитического деаэрирования изучено влияние бензилового, 4-гидроксibenзилового, ванилинового спиртов, бензальдегида, 4-гидроксibenзальдегида, 3,4-дигидроксibenзальдегида, ванилина, сиреневого альдегида, бензойной, 4-гидроксibenзойной, 3,4-дигидроксibenзойной, ванилиновой и сиреневой кислот на радиационно-индуцированные превращения деаэрированного этанола и его водных растворов. Полученные данные свидетельствуют о том, что бензальдегид и его гидроксильированные

и метоксилированные производные эффективно подавляют радиационно-индуцированные процессы рекомбинации α -ГЭР за счет окисления либо присоединения данных радикальных интермедиатов по карбонильной группе. Указанные соединения значительно увеличивают радиационно-химический выход ацетальдегида (АА), при этом выход бутандиола-2,3 (БД-2,3) существенно уменьшается. Методом хромато-масс-спектрометрии в качестве конечных продуктов радиационно-химических превращений 4-гидроксибензальдегида, 3,4-дигидроксибензальдегида, ванилина, сиреневого альдегида в деаэрированном этаноле и его водных растворах нами были обнаружены молекулярные продукты присоединения α -ГЭР по карбонильной группе с молекулярной массой равной $M = M_{\text{(добавка)}} + M_{\text{(этанол)}} - M_{\text{(вода)}}$. При радиоллизе деаэрированного этанола и водно-этанольных растворов в присутствии бензойной кислоты, бензилового спирта и их гидроксильных и метоксилированных производных наблюдаются незначительные изменения радиационно-химических выходов образования АА и БД-2,3, причем величина выхода разложения данных тестируемых соединений указывает на его низкую реакционную способность по отношению к α -ГЭР. Сопоставляя данные, полученные при изучении радиолиза деаэрированного этанола и водно-этанольных растворов, можно сделать вывод о том, что производные бензальдегида эффективно взаимодействуют с α -ГЭР по различным механизмам. Это необходимо учитывать при использовании их в качестве модуляторов свободнорадикальных процессов в организме человека, поскольку они различным образом влияют на выходы образования токсичных продуктов свободнорадикальных превращений спиртов. Производные же бензилового спирта и бензойной кислоты малоэффективны по отношению к указанным радикалам.

Литература:

- [1] Shadyro O. I. Free Radicals in Biology and Environment, 317—329 (1997).
- [2] O. I. Shadyro, G. K. Glushonok, T. G. Glushonok et al. Free Rad. Res., 36, 859—867 (2002).
- [3] O. I. Shadyro, R. M. Kisel, V. V. Vysotskii and I. P. Edimecheva Bioorg. Med. Chem. Lett., 16, 4763—4766 (2006).

ОКИСЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Гарипова З. Р.

студент, 5 курс

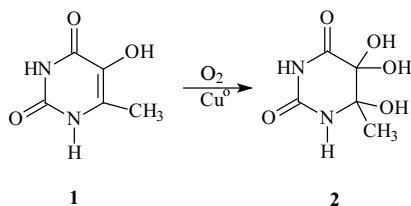
кафедра органической химии, химический факультет

БашГУ, Уфа, Россия

nugumanovtr@anrb.ru

к. х. н., Нугуманов Т. Р.

Известно, что 5-гидрокси-6-метилурацил (1) окисляется молекулярным кислородом в водных растворах [1]. Ранее было показано, что в присутствии солей меди в водных растворах **1** гидроксилируется по двойной связи с образованием 5,5,6-тригидрокси-6-метилпиримидин-2,4-диона (2) [2].



В данной работе изучалось окисление **1** молекулярным кислородом в водных растворах в присутствии металлической меди.

На основании проделанной работы установлена принципиальная возможность окисления 5-гидрокси-6-метилурацила молекулярным кислородом в водных растворах в присутствии металлической меди. Установлено, что увеличению скорости реакции способствуют факторы, увеличивающие площадь поверхности меди. Определено, что окисление 5-гидрокси-6-метилурацила протекает с участием ионов меди (II).

Выражаем благодарность за всестороннюю поддержку к. х. н. Иванову Сергею Петровичу.

Литература:

- [1] Нугуманов Т. Р., Иванов С. П., Насыров А. А., Гайфутдинова Р. К., Муринов Ю. И. *Баш. хим. журнал*, 14, 48—49, (2007).
- [2] Nugumanov T. R., Ivanov S. P., Starikova Z. A., Murinov Yu. I. *Mend. Commun.*, 18, 223—224, (2008).

СИНТЕЗ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ

Гвоздев Г. А.

студент, 2 курс

кафедра химии, физико-технического факультета

СГТУ, Саратов, Россия

ger7709@yandex.ru

к. т. н., доц. Никитина Л. В.

Синтез мезопористых материалов проявляющих высокие адсорбционные свойства в сочетании с каталитической активностью этих материалов представляет собой важнейшую проблему для повышения экологичности современных двигателей внутреннего сгорания. Синтез и исследование мезопористых оксидов переходных металлов, обладающих высокой каталитической активностью, затруднен, это связано с высокой скоростью гидролиза ионов переходных металлов и их склонностью к формированию структур с высокими значениями координационного числа. Поэтому разработка новых необычных способов получения таких мезопористых материалов, содержащих в порах и на поверхности микрочастиц активные наночастицы переходных металлов представляется очень актуальным. Для получения нанокомпозитов с наночастицами переходных металлов использовался метод интеркалирования наночастиц переходных металлов в поры мезопористых оксидов методом высокоскоростного терморазложения растворов солей металлов.

Синтез композитов на основе металлосодержащих наночастиц в полимерной матрице осуществлялся на специальной установке, приведенной на рис. 1.

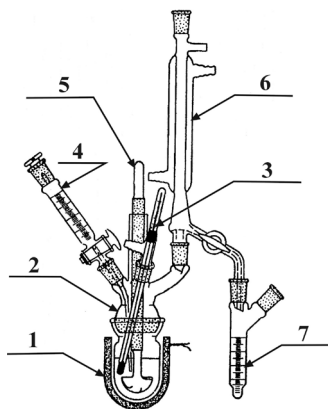


Рис. 1. Установка для синтеза композитов на основе наночастиц оксидов металлов в полимерных матрицах:

1 — колбонагреватель, 2 — термостойкий сосуд, 3 — термометр, 4 — градуированная делительная воронка, 5 — мешалка, 6 — холодильник, 7 — конденсационная ловушка.

В термостойкий стеклянный сосуд 2 (реактор) помещались масло и навеска полититаната калия. Реактор заполнялся инертным газом (аргоном), который предварительно очищался от примесей кислорода и азота пропусканием через нагретую медную стружку и водный раствор пирогаллола.

Смесь нагревалась колбонагревателем 1 при интенсивном перемешивании с помощью мешалки 5. Температура синтеза определялась условиями эксперимента и находилась в интервале от 220 до 250 °С. Контроль температуры эксперимента осуществлялся с помощью термометра 3 и поддерживался с точностью до ± 5 °С. После нагрева до заданной температуры, смесь продолжали прогревать при непрерывном перемешивании в течение 30 минут. Далее по каплям в суспензию полититаната калия в масле вводили раствор металлсодержащего соединения (МСС) из градуированной делительной воронки 4. Введение каждой следующей порции (как правило, пять капель раствора) осуществлялось после полного разложения предыдущей. При этом через реактор непрерывно пропускался инертный газ (Ar) для быстрого и полного удаления газообразных продуктов реакции. После отвода из реактора, газообразные продукты реакции при охлаждении конденсировались в ловушке 7. После добавления всего рассчитанного количества МСС, полученную смесь при непрерывном перемешивании продолжали нагревать еще в течение 50 минут, затем охлаждали. Далее смесь отфильтровывали в воронке Бюхнера, полученные вязкие массы композита экстрагировали от масла бензолом, гексаном с помощью прибора Сокслетта.

Как показывают данные рентгенофазового анализа, в образце, полученном методом высокоскоростного терморазложения прекурсора, обнаружены следующие фазы: NiO ($2\theta=37,20; 42,85; 62,83$); TiO₂ ($2\theta=27,48; 36,31; 41,49; 54,53$); Ni, hexagonal ($2\theta=39,27; 41,49; 44,65$); Ni, cubic ($2\theta=41,49; 52,27; 76,52; 93,25$).

Эти результаты показывают, что метод высокоскоростного терморазложения прекурсоров в раствор — расплаве применим для получения композитов на основе полититанатов.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ НАНОЧАСТИЦАМИ

Горбунов Ф. К., Волоскова Е. В.

аспирант, 1 год обучения; аспирант, 3 год обучения

ИХТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

f1123723@yandex.ru, sanych@solid.nsc.ru

д. х.н., проф. В. А. Полубояров; к. т.н., доцент Т. И. Гурьянова

Постоянно растущие требования по улучшению эксплуатационных и эстетических свойств ассортимента подошвенных материалов ортопедического назначения, вызвали настоятельную необходимость создания искусственных материалов, приближающихся по свойствам к натуральной коже и даже заменяющие некоторые части тела человека. Такие материалы усилиями ученых многих стран были созданы — это материалы на основе полиуретанов.

Полиуретаны относятся к числу немногих полимеров, у которых можно направленно регулировать число поперечных связей, гибкость полимерных молекул и характер межмолекулярных взаимодействий. Это дает возможность получать из полиуретанов самые разнообразные материалы — синтетические волокна, термоактивные покрытия и пластмассы, твердые, мягкие эластомеры и главным образом пенополиуретаны (ППУ), как жесткие, так и мягкие [1].

Целью работы являлось: 1) получение керамических наночастиц на центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [2].

2) изучение изменения свойств литьевого полиуретана (ЛПУ) и ППУ в зависимости от наполнения их керамическими наночастицами: корундом ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), карбидом кремния (SiC), аэросилом (SiO_2).

У модифицированных ЛПУ и ППУ определяли такие важные свойства, как плотность, твердость по Шору А, прочность при разрыве и удлинение при разрыве, остаточную деформацию при удлинении, а также устойчивость к абразивному износу. Для модифицированных ЛПУ и ППУ проводили рентгенофазовый (рис. 1) и дифференциально-термический анализ.

В результате работы были получены керамические наночастицы и модифицированные ЛПУ и ППУ с содержанием керамических частиц 0,0001, 0,001, 0,01, 0,1, 1, 2.5 и 10%.

На основании результатов работы можно сделать следующие выводы:

- установлено, что керамические наночастицы, полученные механохимическим способом на центробежно-планетарной мельнице АГО-2, пригодны для модифицирования ЛПУ и ППУ;

- обнаружено, что у модифицированных керамическими наночастицами ППУ происходит уменьшение структурных образований полимера в материале (рис. 1), что приводит к повышению стойкости к истиранию в ~ 70 раз, увеличению прочности при разрыве почти в два раза с 1,8 до 3,1 МПа, снижению твердости по Шору А и остаточной деформации при удлинении примерно на 15 % [3].

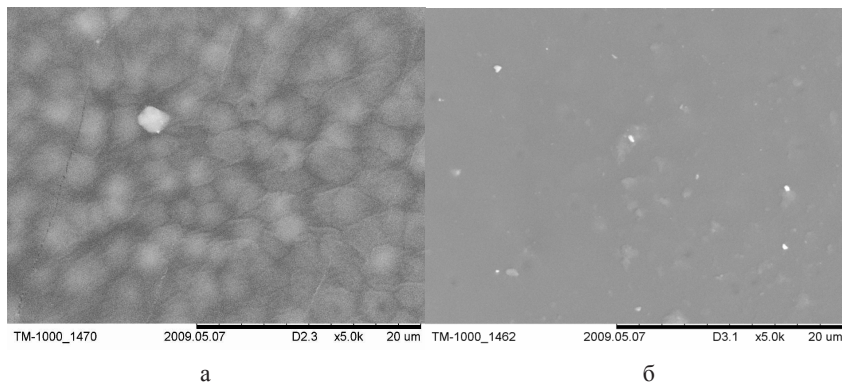


Рисунок 1. Электронная фотография ППУ: а — исходного; б — модифицированного

Модифицированные литьевые полиуретаны и пенополиуретаны могут быть использованы в различных отраслях промышленности, где необходимы улучшенные физико-механические свойства, относительно немодифицированных ЛПУ и ППУ.

Литература:

- [1] Антипов В. С. Полиуретановые технологии. — М.: Полипринт, № 1 (14), 23, (2008).
- [2] Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. Планетарная мельница. Патент РФ № 975068.//Б. И., № 435, (1982).
- [3] Полуобояров В. А., Горбунов Ф. К., Гурьянова Т. И. и др. Вестник кемеровского государственного университета № 1 (41), 8—12, (2010).

АДДИТИВНАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ МОНОСПИРТОВ НА ОСНОВЕ РАЗБИЕНИЯ ТРЕУГОЛЬНЫХ ЧИСЕЛ ПАСКАЛЯ

Гребешков В. В.

аспирант

кафедра физической химии, химико-технологический факультет,

ТвГУ, Тверь, Россия

smolyakov@inbox.ru

д. х. н., проф. Смоляков В. М.

На основе подобия подграфов в молекулярных графах (МГ) и разложения простых и треугольных чисел получена б-константная аддитивная схема для расчета физико-химических свойств предельных моноспиртов. На примере ряда X-замещенных (где X=CH₃) молекулы этилового спирта X_kH_{2-k} [C'(OH)]-CH_{3-k}X_k показано, что (в парном приближении) каждый коэффициент схемы (иначе говоря, число способов наложения гетероцепей длины i₁, i₂, i₃ на МГ) есть результат разложения простых и треугольных чисел треугольника Паскаля. Свойство (P) X-замещенного X_kH_{2-k} [C'(OH)]-CH_{3-k}X_k есть сумма вкладов, вносимых элементами структуры, представленными в виде подграфов различной сложности. Коэффициенты аддитивной схемы C_n¹, C_n², ..., C_n^m (m ≤ n, n – число заместителей X) это биномиальные коэффициенты, записываемые в виде числовой таблицы — арифметического треугольника Паскаля (т.е. структурные инварианты МГ).

Проведены численные расчеты поверхностного натяжения σ²⁰ и σ³⁰ предельных моноспиртов (как X-замещенных молекулы этилового спирта), необходимых для практического использования и не изученных экспериментально.

Свойство (P) X-замещенного (X=CH₃) этилового спирта X_kH_{2-k} [C'(OH)]-CH_{3-k}X_k представим суммой вкладов гетероцепей длины i₁, i₂ и i₃ (см. таблицу):

$$P(X_k H_{2-k} [C(OH)]-CH_{3-k} X_k) = a_0 p_0 + a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3 + a_4 p_4 + a_5 p_5, \quad (1)$$

где p₀, p₁, p₂, ... — параметры, определяемые методом наименьших квадратов (мнк) по известным опытным величинам исследуемого свойства P ряда X-замещенных молекулы этилового спирта; a₀ = 1, a₁, a₂, ... — коэффициенты аддитивной схемы, из которых a₁, a₂ — результат разбиения натурального числа, a₃, a₄, a₅ — результат разбиения треугольного числа K₃ = n(n-1)/2, где n = 1, 2, 3, ... (см. таблицу). Так, например, для расчета поверхностного на-

тяжения σ^{20} и σ^{30} предельных моноспиртов численные значения параметров схемы (1) найдены мнк следующими, (в эрг/см²): для σ^{20} — $p_0 = 22,32$; $p_1 = 1,48$; $p_2 = 1,38$; $p_3 = -0,47$; $p_4 = -1,71$; $p_5 = -2,1$; для σ^{30} — $p_0 = 21,55$; $p_1 = -0,73$; $p_2 = 1,27$; $p_3 = -0,93$; $p_4 = 0,67$; $p_5 = -1,98$. Статистические характеристики расчета σ^{30} предельных моноспиртов, (в эрг/см²): коэффициент корреляции $R = 0,997034$, $|\varepsilon| = 0,079$, $\varepsilon_{\max} = 0,138$ (для изопропилового спирта).

Результаты расчета по (1) σ^{20} и σ^{30} предельных моноспиртов, не изученных экспериментально, представлены в таблице.

Таблица

Экспериментальные [1] и рассчитанные по (1) значения поверхностного натяжения σ^{20} и σ^{30} предельных моноспиртов, в эрг/см².

Предельные моноспирты, X=CH ₃	Коэффициенты схемы*						σ^{20}		σ^{30}	
	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	Опыт [1, 2]	Расчет	Опыт [1]	Расчет
H ₂ [C (OH)]-CH ₃	1	0	0	0	0	0	22,32	22,32	21,48	21,55
XH [C (OH)]-CH ₃	1	1	0	0	0	0	23,80	23,8	20,96	20,82
H ₂ [C (OH)]-CXH ₂	1	0	1	0	0	0	23,70	23,7	22,89	22,82
X ₂ [C (OH)]-CH ₃	1	2	0	1	0	0	-	24,81	19,10	19,17
XH [C (OH)]-CXH ₂	1	1	1	0	1	0	23,47	23,47	22,62	22,76
H ₂ [C (OH)]-CX ₂ H	1	0	2	0	0	1	22,98	22,98	22,11	22,11
X ₂ [C (OH)]-CXH ₂	1	2	1	1	2	0	22,77	22,77	21,84	21,77
XH [C (OH)]-CX ₂ H	1	1	2	0	2	1	-	21,04	-	22,71
H ₂ [C (OH)]-CX ₃	1	0	3	0	0	3	-	20,16	-	19,42
X ₂ [C (OH)]-CX ₂ H	1	2	2	1	4	1	-	18,63	-	22,39
XH [C (OH)]-CX ₃	1	1	3	0	3	3	-	16,51	-	20,68
X ₂ [C (OH)]-CX ₃	1	2	3	1	6	3	-	12,39	-	21,03

*) Коэффициенты схемы (1) расположены в следующей последовательности: a₀ = — [C (OH)]-C-, a₁ = X- [C (OH)]-C-, a₂ = — [C (OH)]-C—X, a₃ = X₂- [C (OH)]-C-, a₄ = X- [C (OH)]-C—X, a₅ = — [C (OH)]-C—X₂.

Изложенные в работе представления могут быть использованы для оценки свойств алкильных монорадикалов, алкиламинов, диалкилсульфидов, многоатомных спиртов, полезных для практики, но не изученных экспериментально.

Литература:

- [1] Вайсбергер А. и др. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: ИЛ. 518 с. (1958).
- [2] Справочник. Физические величины. Под ред. И. С. Григорьевой, Е. З. Мейлихой. М. Энергоатомиздат. 1232 с. (1991).

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы. Гос. контракт П304 от 06.05.2010 г.

РЕГЕНЕРАЦИЯ α -НАФТИЛАМИНА В ОКИСЛЯЮЩЕМСЯ КУМОЛЕ ДОБАВКАМИ АМИНОСПИРТОВ

Даутова Р. М.

магистр, 2 курс

кафедра физической химии и химической экологии

БашГУ, г. Уфа, Россия

garifa@inbox.ru

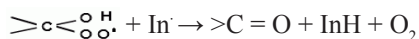
д. х. н., проф. Герчиков А. Я.; к. х. н., доцент, Гарифуллина Г. Г

Оксипероксильные и гидропероксильные радикалы способны восстанавливать молекулы ингибитора в реакциях обрыва цепей. За счет этой реакции значительно увеличивается эффективность ингибиторов окисления. Количественно это явление, названное регенерацией ингибитора, оценивается величиной стехиометрического коэффициента ингибирования. Регенерация алкилпероксильных радикалов известна в присутствии спиртов. В связи с этим представляет интерес к исследованию влияния аминок спиртов, содержащих как гидроксильные, так и аминок группы.

Иницированное окисление кумола изучали при температуре 348 К. В качестве инициатора использовали азоизобутиронитрил (АИБН). В качестве ингибитора окисления использовали α -нафтиламин. Исследовано влияние двух аминок спиртов (АС): –азетидинола (АС1) и 3-оксиметиламина (АС2) на иницированное окисление кумола в присутствии α -нафтиламина (α -НА). В специальных опытах доказана кинетическая чистота использованного субстрата окисления. Методом акцепторов свободных радикалов (метод ингибиторов) определена скорость образования свободных радикалов из молекулы инициатора АИБН.

Значение стехиометрического коэффициента ингибирования α -НА вычисляли по кинетике расходования ингибитора. Концентрацию ингибитора определяли спектрофотометрически при длине волны 255 нм и при длине волны 540 нм после проведения реакции азосочетания с этанольным раствором диазобензолсульфокислоты.

Установлено, что в присутствии аминок спиртов α -НА расходует со значительно меньшей скоростью по сравнению с опытами, где не было добавок аминок спирта. Снижение скорости расходования α -НА в присутствии АС можно объяснить протеканием реакции регенерации α -НА в присутствии АС. Реакция регенерации $\text{In}\cdot$ в актах обрыва цепей протекает с участием оксипероксильных радикалов:



В результате регенерации ингибитора стехиометрический коэффициент ингибирования $f \gg 2$. Следует отметить, что аминоспирт, добавленный в небольших концентрациях, в большей степени вызывает регенерацию α -НА в кумоле.

При одновременном увеличении концентрации и АС и α -НА в 5 раз (при постоянном отношении $[АС1]/[InH]$ и равном 10) значение f падает с 20 до 12. Таким образом, при больших концентрациях добавленного АС, он сам вовлекается в сопряженное окисление и α -НА расходуется как на реакции с пероксильными радикалами кумола, так и с радикалами АС.

Изучена зависимость стехиометрического коэффициента ингибирования α -НА от соотношения концентраций аминоспирта и ингибитора. На рис. приведена зависимость f от отношения концентраций ингибитора и аминоспирта (азетидинола).

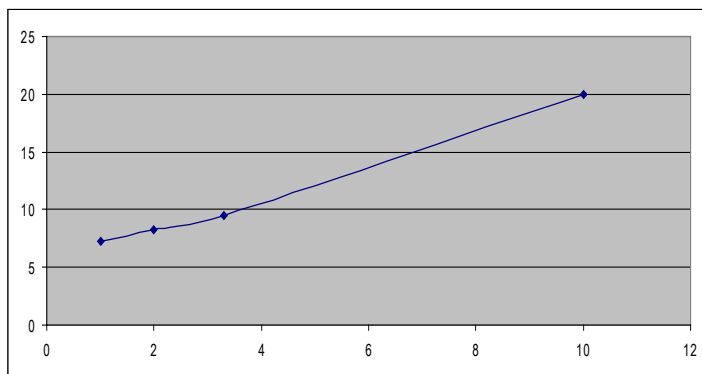


Рис. 1. Зависимость стехиометрического коэффициента ингибирования α -НА от отношения концентраций ингибитора и аминоспирта. $T = 348 \text{ K}$, $[АИБН] = 5,15 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Таким образом, в окисляющемся кумоле в присутствии аминоспиртов происходит регенерация α -нафтиламина в реакциях обрыва цепей.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ НА ПОРИСТЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА

Дацкевич О. А.

аспирант, 1 год обучения
кафедра электрохимии, химический факультет
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
runova_oksana@bk.ru
д. х. н., профессор Малев В. В.

Палладий является перспективным металлом для использования его в качестве катализатора в топливных элементах. Большое влияние на свойства получаемых каталитических слоев оказывают природа и состояние подложки, на которую наносится палладий, а также способ нанесения металла. Особый интерес в качестве подложки для палладиевых катализаторов представляют никелевые осадки с высоким фактором шероховатости и хорошей механической прочностью в связи с тем, что никель характеризуется высокой коррозионной стойкостью и является сравнительно дешевым металлом.

Подложки из пористого никеля были получены нами электрохимически по методике [1]. Пористый никель осаждали на вращающийся стеклографитовый электрод из растворов (1) $0,2\text{M NiCl}_2 + 2\text{ M NH}_4\text{Cl}$ и (2) $0,2\text{M NiCl}_2 + 4\text{ M NH}_4\text{Cl}$ в гальваностатическом режиме в течение 100 секунд при плотности тока $0,1\text{ A/cm}^2$.

На полученные пористые никелевые подложки из растворов, содержащих аммиачные комплексы палладия (II), на вращающемся электроде в потенциодинамическом режиме осаждали металлический палладий. При разном числе циклов сканирования потенциала были получены электроды с разным содержанием металлического палладия в каталитическом слое (от 37 до 1294 мкг/см^2).

На никелевых подложках и на электродах с различным содержанием палладия в каталитическом слое были проведены исследования в щелочных растворах. В 1 М растворе КОН были сняты циклические вольтамперные кривые в широкой области изменения потенциала при разных скоростях развертки потенциала (50, 20 и 10 мВ/с), а также импульсные гальваностатические E, t-кривые. Было проведено изучение каталитической активности полученных электродов в реакции окисления этанола в щелочном 1 М растворе КОН с добавкой 1 М этанола.

Было получено, что на подложке из пористого Ni в щелочном 1 М растворе КОН в области положительных потенциалов ($>400\text{ мВ}$) наблюдаются

пики перезарядки никеля. При изучении процесса окисления этанола на полученных пористых никелевых электродах было установлено, что окисление этанола наблюдается на окисленной поверхности никеля.

Было установлено, что на всех полученных палладиевых электродах протекает каталитический процесс окисления этанола в щелочном растворе. При этом каталитическое окисление этанола на палладиевых каталитических слоях протекает при гораздо более отрицательных потенциалах, чем на подложках из пористого никеля в тех же условиях. С увеличением содержания палладия в каталитическом слое существенно возрастает площадь истинной поверхности палладия и коэффициент шероховатости палладиевого электрода. Высота пика окисления этанола зависит от содержания палладия в каталитическом слое и возрастает при увеличении содержания палладия. Было отмечено, что на палладиевых каталитических слоях с пористой никелевой подложкой не наблюдается агломерации частиц палладия в ходе эксплуатации, которая наблюдалась ранее на палладиевых электродах, нанесенных на различные углеродные подложки [2].

Было проведено сопоставление данных, полученных нами на электролитическом палладии, осажденном из аммиачных комплексов палладия (II), с ранее полученными результатами [3] на палладии, электроосажденном из смешанных глицинатно-хлоридных комплексов палладия (II). Было установлено, что более дисперсные осадки металлического палладия получают при его электровосстановлении из глицинатно-хлоридных комплексов. При этом каталитическая активность в реакции окисления этанола палладиевых электродов, полученных из смешанных глицинатно-хлоридных комплексов палладия (II) выше, чем активность палладиевых слоев, полученных из аммиачных комплексов. Таким образом, для получения палладиевых катализаторов с максимальной активностью в реакции окисления этанола осаждение палладия на пористые никелевые подложки следует проводить из смешанных глицинатно-хлоридных комплексов палладия (II).

Литература:

- [1] Marozzi C. A., Chialvo A. C. *Electrochimica Acta* 45, 2111—2120, (2000).
- [2] Никифорова Т. Г., Кабенева Ю. В., Рунова О. А. *ЖПХ* 83, № 6, 950—957, (2010).
- [3] Nikiforova T. G., Savelieva T. V., Runova O. A. 9th International Frumkin Symposium “Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century”, 120, Moscow, 24—28 October (2010).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ МЕМБРАН НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ МЕТАЛЛОВ 5 ГРУППЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

Дацкевич А. А.

аспирант, 1 курс

кафедра электрохимии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

desk.alex@mail.ru

д. х. н., проф. Малеев В. В.

В настоящее время для экстракции водорода высокой частоты из смеси газов широко используют мембраны на основе палладия, обладающий высокой селективностью и проницаемостью к водороду [1]. Существенный недостаток таких мембран является их высокая стоимость. Металлы 5 группы (V, Nb, Ta) **обладают довольно высокой растворимостью и проницаемостью** водорода, что делает их перспективными для использования в качестве подложки и снижение используемого палладия в несколько раз.

Большое влияние на свойства полученных мембран оказывала природа и состояние подложки, а также способ осаждения палладия. На подложки из ванадия, ниобия и тантала различными методами было осаждено контролируемое количество палладия. Электрохимическое осаждение палладия проводили из моноэтаноламинового электролита, приготовленного по методике, предложенной в работе [2], и из глицинатно-хлоридного электролита, описанного в работе [3]. Осаждение вели в гальваностатическом режиме.

Растворы для химического палладирования готовили по методике, представленной в работе [4].

Количество осажденного палладия по массе составляло 10—15% от массы подложки при такой толщине достигается наибольшее качество покрытия без потери каталитических свойств, которыми оно обладает. Толщина покрытий определялась гравиметрически, по привесу осажденного палладия, так как для палладия известна масса покрытия, толщиной 1 микрон на единицу поверхности (1 см^2), которая составляет $1,2 \text{ мг/см}^2$.

Очень важна роль подготовки поверхности, так как поверхность данных металлов сильно окислена. Электроды из ванадия, ниобия и тантала обезжиривали, используя оксид магния с водой, затем загрязнения и окислы, химически связанные с поверхностью металла, удаляли травлением: Nb — плавиковая кислота, V — серная кислота, Ta — плавиковая кислота, азотная кислота, молочная кислота (объемное соотношение составляло 1:1:1), время травления изменялось от 0,5 до 1,5 минуты.

Для полученных образцов с помощью циклической вольтамперометрии

была рассчитана площадь активной поверхности палладия. По величине площадей под пиками адсорбции/десорбции атомарного кислорода на вольтамперограммах, полученных при различной скорости развертки потенциала определяли количество электричества Q (мкКл) **понадобившееся на образование монослоя кислорода на поверхности палладия**. Площадь активной поверхности $S_{\text{акт}}$ палладия рассчитывали из полученных значений Q .

Образцы палладия из моноэтаноламинового электролита имели сильно неоднородную поверхность. Циклические вольтамперограммы по своим свойствам сходны с вольтамперными кривыми подложки, нежели палладия, что говорит о том, что покрытия палладия не сплошное, имеется большое число трещин. Такие осадки невозможно применять в качестве мембран для очистки водорода.

Так же полученные образцы были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. Следует отметить, что покрытия, полученные электрохимическим осаждением на ниобий не отвечают нужным качествам, содержат многочисленные трещины и толщина покрытий не однородна, в то время как, при химическом осаждении покрытия получаются абсолютно сплошные.

Палладиевые покрытия, полученные химическим осаждением были гладкими, достаточно плотными и механически прочными, что делает данный метод осаждения наиболее выгодным при получении мембран. Следует отметить электролитические осадки палладия из глицинатно-хлоридных растворов. Такие осадки имели серый цвет и имели значительный коэффициент шероховатости, что делает целесообразным развитие исследований, как отмечается в работе [5], результаты которых зависят от полученных осадков палладия, каталитические свойства которых изменяются с изменением активной поверхности.

Литература:

- [1] Tetsuya Ozaki, Yi Zhang, Masao Komaki, Chikashi Nishimura International Journal of Hydrogen Energy, 28, 297—302 (2003).
- [2] Красиков Б. С., Андреева Л. Е., Астахова Р. К., Либерт Б. Э. Журнал прикладной электрохимии, 11, 2557, (1985);
- [3] Никифорова Т. Г., Кравцов В. И. XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Санкт-Петербург. 15—19 июня, 332, (2009);
- [4] Maurizio Volpe, Rosalinda Inguanta, Salvatore Piazza, Carmelo Sunseri Surface and Coating technology, 200, 5800—5806 (2006);
- [5] Кравцов В. И., Никифорова Т. Г. Электрохимия, 34, 313 (1998)

ИОННАЯ ФЛОТАЦИЯ ГОЛЬМИЯ (3+) ИЗ НИТРАТНЫХ СРЕД

Джевага Н. В.

аспирант, 2 год обучения

кафедра Общей и физической химии, химико-металлургический факультет

СПГИ (ТУ), г. Санкт-Петербург, Россия

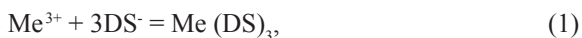
dzhevaga331@mail.ru

д. х. н., проф. Чиркст Д. Э.; к. х. н., доцент Лобачева О. Л.

В последние годы устойчивой тенденцией является индивидуализация и специализация РЗМ в сфере производства и потребления. Поэтому необходимо создание технологии по получению широкого ассортимента индивидуальных редкоземельных элементов. Перспективной считается флотационная технология, которая позволяет производить концентрат с содержанием оксидов РЗМ 60—70 %.

Ионная флотация — метод извлечения инактивных, как правило, неорганических ионов с использованием поверхностно-активных веществ. В процессе флотации поверхностно-активное вещество взаимодействует с неорганическим ионом и вместе с пеной может быть удалено из раствора.

Процесс ионной флотации гольмия (3+) изучали с помощью лабораторной флотационной машины марки 137 В-ФЛ с объемом ячейки 1 дм³. В ячейку помещали 200 мл 0,001 М раствора гексагидрата нитрата гольмия марки «х. ч.», сухой додецилсульфат натрия в количестве, соответствующем стехиометрии реакции:



т. е. концентрации 0,003 М (DS^- — додецилсульфат-ион). Флотацию проводили в течение 5 минут. Затем разделяли и анализировали пенный и камерный продукты. Пену разрушали действием 1 М серной кислоты. Концентрацию лантаноидов определяли фотометрическим методом с арсеназо III [1], концентрацию додецилсульфата — методом потенциометрического титрования 0,002 М раствором хлорида цетилтриметиламмония с ионоселективным электродом, состоящим из хлорсеребряного-ЭВЛ-1 МЗ, помещенного в раствор NaDS и NaCl , и мембраны, селективной к иону DS^- . Мембрана была изготовлена в лаборатории ионометрии кафедры физической химии СПбГУ [2]. Эксперимент проводили в области значений pH 4—9 с шагом 0,5.

По результатам анализов был рассчитан коэффициент распределения гольмия (3+) между камерным и пенным продуктами [3]:

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (1)$$

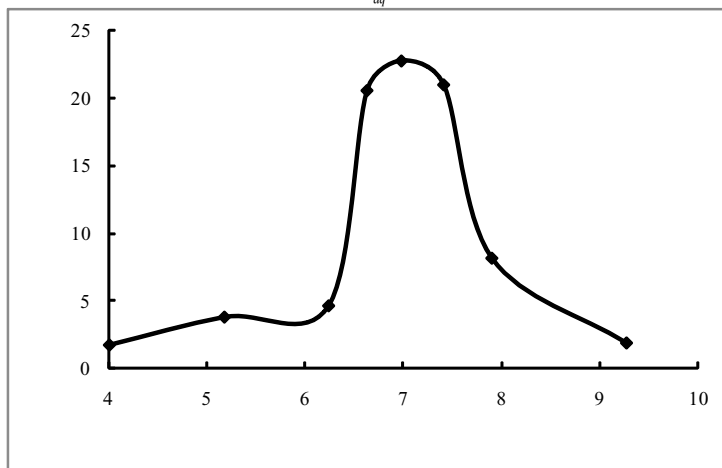


Рис. 1 Зависимость коэффициента распределения гольмия (3+) от pH

Из представленной на рис. 1 зависимости видно, что максимальный коэффициент распределения ($K_{расп}$) равен 23 при pH=7,0. Извлечение начинается при pH=6,2. Это свидетельствует о том, что в кислой среде извлечение РЗМ практически не наблюдается, так как согласно определенному в работе [4] значению константы диссоциации додецилсерной кислоты, равному $1,7 \cdot 10^{-6}$, при pH меньше 4,8 додецилсульфат-ион на 90% находится в растворе в молекулярной форме и слабо взаимодействует с катионами металлов.

Полученные значения коэффициента распределения позволяют прогнозировать оптимальные условия наиболее полного извлечения катионов гольмия (3+) и, варьируя значение pH раствора, можно достичь определенной селективности в извлечении редкоземельных металлов.

Литература:

- [1] Савин С. Б., Арсеназо Ш/Москва: Атомиздат, 265, (1966).
- [2] Тимофеев С. В., Матерова В. А., Архангельский Л. К., Вестник ЛГУ. Серия физика, химия, 16 (Вып. 3), 139—141, (1978).
- [3] Основы аналитической химии в 2-х книгах/Под ред. ак. Ю. А. Золотова Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения. Москва: Высшая школа, 360, (2004).
- [4] Чиркст Д. Э., Лобачева О. Л., Берлинский. И. В., Ж. Прикл. Хим., 82 (Вып. 5), 203—208, (2009).

Работа выполнена согласно проекту № 2.1.1./973 АВЦП и НШ-6291.2010.3.

ОЛИГОЭФИРЭПОКСИДЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ СТРУКТУРЫ И ИНВЕРСИОННЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Жорова Ю. В.

аспирант, 1 год обучения

кафедра химической технологии пластмасс, факультет технологии органического синтеза и полимерных материалов
СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия
mur3ilka@yandex.ru

д. т. н., проф. Крыжановский В. К.; к. т. н., доц. Семенова А. Д.

В связи с наметившимся направлением практического применения не только эффекта высокоэластичности матриц густосетчатых полимеров, но и их инверсионных особенностей, представляет научный и прикладной интерес исследовать влияние моно- и дифункциональных олигоэфирэпоксидов на формирование физической структуры и свойств наиболее популярных промышленных полиэпоксидов [1].

В качестве объектов исследования использовались эпоксидианоновые смолы ЭД-20 и ЭД-16 (ГОСТ 10587—84), а также реакционноспособные модификаторы Лапроксид монофункциональный марки 301 Г ТУ 2226—337—10488057—97 (в дальнейшем Л-301), и дифункциональный Лапроксид 702 ТУ 2226—335—10488057—07 (в дальнейшем Л-702).

В качестве отвердителя применяли изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА, кислотное число $665,0 \pm 15,0$) и ускоритель отверждения 2,4,6-трис (диметиламинометил)фенол (УП 606/2).

На основе смол ЭД-16 и ЭД-20 приготавливались композиции с содержанием каждого из лапроксидов 1,3,5 и 7% и стехиометрического количества отвердителя с ускорителем.

Для оценки инверсии использовали также модифицированный консиометр Хепплера и методику, приведенную в работе [2].

Выявили, что модифицирующий эффект от применения Л-301 достигается изменением топологической структуры пространственной сетки, а при использовании Л-702 — изменением гибкости ее индивидуальных активных цепей.

Термогравиметрические исследования свидетельствуют, что введение лапроксидов в эпоксидианоновые смолы в целом сохраняет топологическую организацию образующихся при отверждении пространственных сеток. На всех полученных ДТА-кривых независимо от состава композиции присутствуют три деструкционных пика, располагающихся в интервале

200—360 °С, а именно: низкотемпературный (I, 200—220 °С), среднетемпературный (II, 260—290 °С) и высокотемпературный (III, 340—360 °С), отличающиеся численными значениями максимумов. Эффект структурирования эпоксиполимеров надежно проявляется при их концентрации более 3 %.

Все приготовленные композиции были исследованы на способность к инверсированию искусственно созданных и зафиксированных высокоэластических деформаций (ВЭД). Методика эксперимента заключалась в следующем. На завершающей стадии термомеханического испытания нагруженный образец охлаждался до $T \ll T_p$, что приводило к фиксации (замораживанию) созданной ВЭД. Обнаружили, что модификация эпоксидных смол, как низкомолекулярной ЭД-20, так и с большей молекулярной массой, ЭД-16, дифункциональным лапроксидом Л-702, не нарушающим топологическую организацию и функциональность узлов, свойственные эпоксидиановым полимерам, сопровождается образованием пространственной сетки, способной к практической ВЭД ($\epsilon_{ВЭ}$) (в условиях эксперимента для ЭД-20 $\epsilon_{ВЭ} = 12\%$, для ЭД-16 $\epsilon_{ВЭ} = 20\%$).

В результате проведенного исследования найдены и подтверждены различия в характере влияния моно- и дифункциональных лапроксидов на топологическую структуру отверждаемых эпоксидиановых олигомеров. Установлено, что наибольший эффект модификации достигается при применении дифункционального лапроксида Л-702, который обеспечивает значительное увеличение деформативности полиэпоксидов в высокоэластическом состоянии при сохранении высоких прочностных и инверсионных свойств. Кроме того, показано, что применение метода дифференцирования термомеханических кривых позволяет получать физически обоснованные значения критериальных температурных параметров густосетчатых полимеров, а именно — температур стеклования, размягчения, высокоэластики и ее инверсии.

Литература:

- [1] Панيماتченко А. Д., Никитенко Е. А., Крыжановский В. К. Инверсионные особенности высокоэластической деформативности эпоксидных полимеров // Пластические массы. — № 3 29—32, (2004).
- [2] Розенберг Б. А., Иржак В. И. О связи между структурой и физико-механическими свойствами эпоксидных полимеров // Структура и свойства полимерных материалов. — Рига: Зинатне. — 12—13 (1979).

ТЕРМОДИНАМИКА ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНГЕРМАНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Захарова Ю. А.

аспирант, 1 год обучения

лаборатория химической термодинамики

НИИХимии ННГУ им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

zju777@mail.ru

д. х. н., Смирнова Н. Н.

Специфическая поликонденсация трис- и бис- (пентафторфенил)германов в присутствии триэтиламина, в зависимости от соотношения мономеров, приводит к образованию (со)полимеров перфторированных фениленгерманов различного строения. Особый интерес к этому классу полимеров обусловлен наличием полостей в макромолекулах сополимеров, которые используются для создания систем с внутримолекулярным наполнением. Несомненным достоинством калориметрических исследований этих полимеров является возможность получения комплекса термодинамических свойств в широком диапазоне температур, что позволяет выявить их связь с составом и структурой соединений.

В данной работе впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости перфторированных полифениленгерманов шитого, частично шитого и разветвленного строения в области 6—570 К. В указанном интервале температур выявлены физические превращения и определены их термодинамические характеристики. Полученные экспериментальные данные использованы для расчета термодинамических функций (со)полимеров: теплоемкости, энтальпии, энтропии и функции Гиббса во всей изученной области. Рассчитаны стандартные энтропии образования перфторированных полифениленгерманов при 298.15 К.

Исследована термическая устойчивость (со)полимеров методом ТГ–анализа. Определили, что заметная потеря массы, связанная с разрушением образцов, наблюдается при $T \sim 500$ К.

Низкотемпературная теплоемкость (со)полимеров проанализирована на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и её мультифрактального варианта. В результате определены значения характеристической температуры, фрактальной размерности D и сделаны некоторые заключения о типе топологии структур изученных соединений.

Полученные термодинамические характеристики были проанализированы с учетом данных о составе и строении (со)полимеров, а также сопо-

ставлены с соответствующими значениями для ранее изученного дендритного перфторированного полифениленгермана.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ДРОЖЖЕЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ГЛЮКОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Иванишин С. И., Предзымырская Л. М.

аспирант; студент, 5 курс

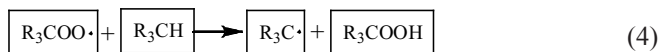
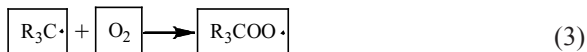
кафедра общей химии; кафедра технологии органических продуктов, химический факультет,

НУ «Львовская политехника», г. Львов, Украина

swyatoslove@gmail.com

д. х. н. Кисленко В. Н.

Окисление кислородом водорастворимых органических соединений, содержащихся в дрожжевых клетках, при акустической кавитации протекает по радикально-цепному механизму, о чем свидетельствует накопление пероксидов в системе и порядок по кислороду, равный $\frac{1}{2}$. Предполагаемый механизм процесса:



Скорость распада микроорганизмов под действием ультразвука описывается уравнением первого порядка (рис. 1), причем в некоторых случаях наблюдается индукционный период, обусловленный, очевидно, диспергированием колоний микроорганизмов с образованием единичных клеток и их набуханием в воде. Рассчитанная по тангенсу угла наклона прямой (рис. 1) константа скорости процесса оказалась равной $(1,87 \pm 0,08) \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Глюкоза ингибирует радикально-цепное окисление кислородом органических соединений, содержащихся в клетках дрожжей в водном растворе. Зависимость константы скорости изменения ХПК (химиче-

ского эквивалента поглощения кислорода) суспензии дрожжей в растворе глюкозы от концентрации последней можно описать уравнением:

$$k_{др} / k - 1 = k_{in}[\text{Глюкоза}], \quad (5)$$

где $k_{др}$ и k — константы скорости изменения ХПК дисперсии дрожжей в воде и водном растворе глюкозы, k_{in} — эффективная константа скорости ингибирования процесса окисления органических веществ дрожжевых клеток глюкозой в водной среде.

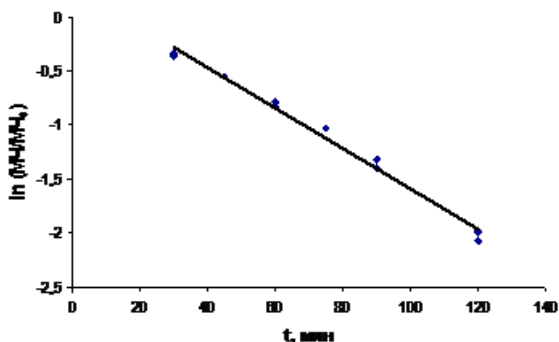


Рис. 1. Изменение концентрации клеток дрожжей во времени в водной дисперсии при акустической кавитации в координатах уравнения первого порядка. Начальная концентрация дрожжей в дисперсии в диапазоне от 1,6 до 4 г/л.

РАЗЛОЖЕНИЕ ФЕНОЛА В ПРОТОЧНОМ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Иванюха Л. М.; Родионов И. А.

аспирант, 1 год обучения;

аспирант, 2 год обучения

кафедра химической термодинамики и кинетики, химический факультет СПбГУ,

Санкт-Петербург, Россия

lutecium@mail.ru

д. х. н., проф. Зверева И. А.

В последнее время проблеме разложения фенола уделяется большое внимание, поскольку он обычно содержится в сточных водах предприятий

химической промышленности и сельского хозяйства. Прямой фотолиз и радиолиз ведет лишь к частичному разложению фенола, для биодеградации же требуется продолжительное время, но во всех случаях могут возникнуть соединения даже более токсичные, чем исходные. Экологически чистая минерализация фенола на сегодняшний день возможна лишь в ходе фотостимулированного окисления в присутствии твердых фотокатализаторов. В работе [1] предложена схема такого окисления с использованием диоксида титана.

Настоящее исследование посвящено изучению возможности фотокаталитического разложения фенола в проточном реакторе с закрепленным на кварцевом носителе TiO_2 . Эксперимент проводили при скорости потока 1 мл/мин и исходных концентрациях фенола 25 и 50 мг/л. Содержание фенола в растворе в ходе опыта определяли спектрофотометрически по поглощению его окрашенного комплекса с 4-ААП. По полученным данным были построены выходные кривые, описывающие зависимость степени разложения фенола от времени для разных исходных концентраций.

Было обнаружено, что в условиях эксперимента степень разложения фенола довольно мала — всего 40—50%, а выходные кривые не достигают стационарного уровня: наблюдается спад степени разложения со временем. Полученные результаты могут быть связаны с накоплением в системе продуктов разложения, которые конкурируют с молекулами фенола за активные каталитические центры и за свободные ОН-радикалы. Для выяснения причин низкой степени разложения планируется исследовать продукты разложения фенола и растворы с меньшими начальными концентрациями.

Литература:

- [1] Gaya U. I., Abdullah A. H. J. of Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Reviews, 9, 1—12 (2008).

РАССМОТРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТИТАН-СИЛИКАТА ДЛЯ ГИБРИДНОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ ВОДЫ

Иванюха Л. М.

аспирант, 1 год обучения

кафедра химической термодинамики и кинетики, химический факультет СПбГУ,

Санкт-Петербург, Россия

lutecium@mail.ru

вед. разработчик ООО «Аквафор» Байгозин Д. В.

д. х. н., профессор ХФ СПбГУ Зверева И. А.

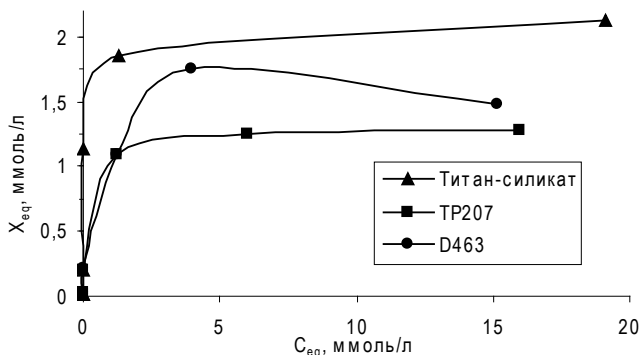
На сегодняшний день одним из самых перспективных с экологической точки зрения методом очистки воды является фотоиндуцированное окисление на твердых фотокатализаторах. Этот метод применяют, главным образом, для удаления органических загрязнителей, однако, очистка от многих неорганических веществ, например, от тяжелых металлов этим способом невозможна. Создание материалов, которые были бы фотокаталитически активны и обладали высокой сорбционной емкостью и сродством к тяжелым металлам, открывает широкие перспективы для разработки гибридных методов очистки воды, позволяющих **in situ удалять разные виды загрязнителей**.

Материалы на основе минералов цеолитовой группы давно находят широкое промышленное применение в качестве катализаторов и сорбентов. Исследования фотокаталитических свойств таких материалов, проведенное в последнее время, показало, что некоторые из них проявляют активность [1], намного большую по сравнению с эталонным фотокатализатором TiO_2 Degussa P25. **Кроме того, минералы цеолитовой группы имеют высокую сорбционную емкость по тяжелым металлам [2].** Все это позволяет рассматривать цеолиты в качестве перспективных материалов для гибридных методов очистки воды.

В данной работе проведено сравнение сорбции катионов свинца титан-силикатами, синтезированными методом, предложенным в работе [2], с широко применяемыми в промышленности сорбентами тяжелых металлов: иминодиацетатными ионнообменными смолами Lewatit TP207 и D467. Сорбционный эксперимент проводили, погружая 0,400 г соответствующего сорбента в 100 мл раствора нитрата свинца с концентрацией 0,05; 0,10; 1,0; 5,0; 10 и 25 ммоль/л при pH 5,00±0,25. **Затем растворы перемешивали в течение 24 часов до установления равновесия и измеряли остаточную концентрацию катионов свинца в растворе.**

По результатам эксперимента были рассчитаны сорбционные емкости

рассматриваемых материалов и построены изотермы сорбции.



Показано, что наибольшей сорбционной емкостью по свинцу среди исследованных сорбентов обладают титан-силикаты — 2,13 ммоль/г.

Полученные изотермы сорбции использовали для оценки сродства катионов свинца к сорбенту путем расчета констант связывания по уравнению Лэнгмюра. Было обнаружено, что наибольшим сродством обладает титан-силикат ($K=5,3$ л/ммоль); ионообменная смола TP207 имеет несколько меньшее сродство ($K=4,6$ л/ммоль), а смола D463 самое малое ($K=2,3$ л/ммоль).

Полученные результаты позволяют рассматривать титан-силикаты в качестве перспективных материалов для гибридной очистки водных сред, в том числе, в бытовых водоочистителях.

Литература:

- [1] Salama T. M., Ali I. O., Mohamed M. M. J. of Molec. Catal. A: Chem., 273, 198—210 (2007).
- [2] Lopes C. B., Coimbra J., Otero M., Pereira E., Duarte A. Quim. Nova, 31, 321—325 (2008).

СРАВНЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СОРБЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОКСИДУ АЗОТА (II) В ВОЗДУХЕ

Карандина О. А.

аспирант, 2 год обучения

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза,

факультет БС

МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, РФ

karandina-olga@yandex.ru

доцент, Ошанина И. В.

Оксиды азота (NO_x) — одни из наиболее опасных загрязнителей атмосферного воздуха. При попадании в атмосферу оксиды азота участвуют в ряде химических и фотохимических реакций, что в свою очередь вызывает появление таких негативных явлений, как фотохимические смоги, кислотные дожди, разрушение озонового слоя. Многообразие источников оксидов азота определяет необходимость разработки различных методов их переработки и методов очистки воздуха в том числе.

Для очистки воздуха от оксидов азота используют различные методы, такие как процессы сорбции (хемосорбции), реакции восстановления до молекулярного азота, окисление монооксида азота до диоксида азота или до нитрат-иона, с последующей сорбцией или нейтрализацией, смешанные способы, включающие различные комбинации перечисленных методов.

На сегодняшний день уже разработаны многочисленные каталитические системы, применяемые, главным образом, в процессах очистки воздуха от выхлопных газов, что предполагает работу в условиях высоких температур и высоких концентраций оксидов азота. Однако процессы низкотемпературной очистки воздуха от NO_x остаются малоизученными.

На первом этапе работы было проведено исследование сорбционной способности различных промышленных сорбентов (таких как активированные угли, γ -оксид алюминия и цеолиты) по отношению к оксиду азота в одинаковых условиях для оценки вклада носителя в общую сорбционную или каталитическую активность образца, приготовленного на его основе. Установлено, что максимальную скорость сорбции NO (степень поглощения 45—50%) обеспечивают образцы оксида алюминия. Из исследованных активированных углей только образец марки АГ-3 оказался конкурентоспособным с образцами γ -Al₂O₃. Изученные цеолиты обеспечивают степень поглощения NO не более 7%.

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Москвы.

ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОКТИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Кобелев А. И.

студент 5 курса

кафедра коллоидной химии

СПбГУ, Санкт – Петербург, Россия

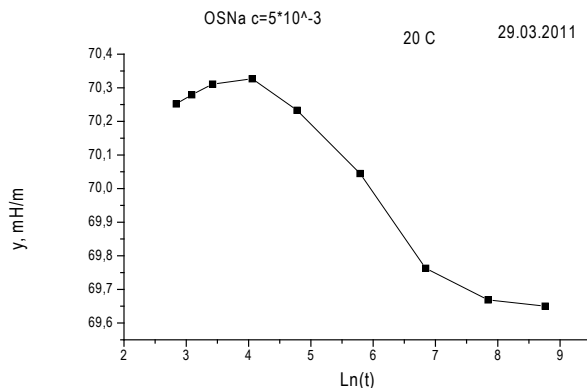
e-mail: spirit25@bk.ru

д.х.н., профессор Кочурова Наталья Николаевна

Динамическое поверхностное натяжение – это поверхностное натяжение свежобразованной неравновесной поверхности. Такая поверхность может наблюдаться в струе жидкости, при образовании пузырьков и капель. В случае растворов ПАВ с момента образования поверхности возникает два процесса: электризация поверхности и адсорбция. Используя уравнение адсорбции для неравновесной поверхности, например, в таком виде [1]:

$$\frac{d\gamma(t,c)}{dc} = -\frac{RT}{c}\Gamma(t,c) - q\frac{d\chi(t,c)}{dc}$$

(где γ – поверхностное натяжение, t – возраст поверхности, c – концентрация раствора, R – газовая постоянная, T – температура, Γ – адсорбция, q – свободный заряд на поверхности, χ – поверхностный потенциал), можно оценить вклад в изменение поверхностного натяжения вследствие электризации, который еще существенен при малом времени и малой концентрации раствора и вклад от адсорбции при значительных временах при приближении к равновесию. В работе представлен материал для водных растворов октилсульфата натрия. Пример результата показан на рис.



Литература:

- [1] Кочурова Н.Н., Русанов А.И., Мырзахметова Н.О. Эффект Джонса – Рея и поверхностная электризация Докл. АН СССР. 1991, 316(6), 1425 – 1427

Работа поддержана грантом НШ-6291.2010.3.

**СИСТЕМА ПРЯМОГО КОНТАКТА
Li/Sb₂S₃, НАНОГРАФИТ**

Ковынёва Н. Н.

аспирант, 2 год обучения

кафедра химии, физико-технический факультет

СГТУ, Саратов, Россия

k.natasha_86@bk.ru

д. х. н., проф. Михайлова А. М.

Графит и материалы на его основе способны обратимо внедрять ионы лития при потенциалах, близких к потенциалу металлического лития, что дает возможность применять эти материалы в качестве отрицательного электрода в химических источниках тока. Однако электрохимические испытания показали, что данные материалы обладают необратимой емкостью по литию, то есть процесс деинтеркаляции ионов лития из графита не происходит, поэтому его использование в качестве анодного материала в литийионных источниках тока невозможно. Таким образом, сажу или графит добавляют в состав активной массы отрицательного электрода в целях улучшения подвода тока и формирования электропроводной матрицы в случае обратимой работы электрода. Подбором оптимальных соотношений компонентов в электроде можно регулировать его электрические характеристики.

Известно, что при введении в катодные материалы источников тока ацетиленовой сажи ПЭ-100 либо спектрально чистого графита, можно значительно повысить диапазон рабочих токов (на порядок).

В работе исследовалась возможность использования графитовых материалов в качестве добавок в сульфид сурьмы (III) с целью расширения диапазона используемых плотностей тока и увеличения электрохимической емкости катодного материала. Для исследования электрохимических характеристик были изготовлены так называемые «распределенные электроды», представляющие собой смеси порошкообразного электродного материала и саже-графитовой смеси с полимерным связующим в различных соотношениях.

Разрядные кривые исследуемых образцов имеют устойчивую разрядную площадку. Разность между ЭДС и напряжением разрядной площадки при токах меньших 50 мкА/см^2 не превышает 50 мВ, что важно для устойчивой работы источника питания электронного прибора.

Электрохимические характеристики исследуемых катодных материалов представлены в таблице 1.

Таблица

Электрохимические характеристики исследуемых систем

Электрохимическая система	Н. Р.Ц., В	Диапазон токов, мА/см^2	Масса катодного материала, г	Разрядная емкость, $\text{мА}\cdot\text{ч/г}$ (разряд до 0,2 В)
Li/Sb ₂ S ₃ +15% сажеграфитовой смеси*	2,8—3,1	0,25—1,5	0,04	10—15
Li/саже-графитовая смесь	3,0—3,2	0,25—1,5	0,01	2,0—4,0
Li/нанографит	3,0—3,2	2,5—10	0,01	300—340
Li/нанографит	3,0—3,2	2,5—10	0,01	(разряд до 2,5 В) 170—200
Li/Sb ₂ S ₃ +15% нанографита	2,8—3,1	1,25—5,0	0,03	50—70

* Саже-графитовая смесь — сажа ПМЭ-90 + пиролитический графит

На основе экспериментальных данных установлено, что нанографитовый материал обладает ёмкостью по литию приближающейся к теоретической. Введение в сульфид сурьмы (III) нанографита приводит к увеличению электрохимической емкости в 5—10 раз и увеличению плотностей тока в несколько раз.

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Королёв Д. В.

аспирант, 3 год обучения
физическая химия,

Учреждение Российской Академии Наук

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
dvk@isc-ras.ru

д. х. н. Захаров А. Г.

Были изучены магнетокалорический эффект (МКЭ) магнитных жидкостей (МЖ) на основе синтетического масла «алкарен» и полиэ-

тилсилоксана ПЭС-5. Магнитные жидкости изучали калориметрическим методом в интервале температур 278—343 К и в магнитных полях 0—1.0 Т. Калориметрическая установка представляет из себя микрокалориметр с изотермической оболочкой (объем калориметрического стакана 2 мл) помещенный в межполюсной зазор электромагнита. Погрешность при определении магнитокалорического эффекта составляла 1 %.

Обнаружено различное поведение МКЭ в зависимости от величины магнитного поля для высококонцентрированных (конц. м. ф. — 50 %) и низкоконцентрированных (конц. м. ф. — 20 %) магнитных жидкостей. В высококонцентрированных магнитных жидкостях МКЭ с ростом магнитного поля увеличивается скачком в малых магнитных полях. В низкоконцентрированных МЖ имеет место линейное увеличение МКЭ.

Для МЖ на различных органических основах установлено различное поведение МКЭ от температуры. Для МЖ на основе ПЭС-5 имеет место наличие гигантского максимума при 338 К. Для МЖ на основе вакуумного масла «Алкарен» с ростом температуры происходит уменьшение значений МКЭ при всех магнитных полях.

Подобное изменение магнитотепловых свойств концентрированных магнитных жидкостей может быть связано с изменением структуры МЖ и различными магнитными свойствами наночастиц магнитной фазы в МЖ.

Эффект скачкообразного изменения МКЭ в концентрированных МЖ в малых магнитных полях может быть использован в новых холодильных устройствах, а так же в диагностике и терапии онкологических заболеваний в медицине.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СООСАЖДЕНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ НА РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ $90\text{ZrO}_2\text{—}10\text{Y}_2\text{O}_3$

Королев С. И.

студент, 5 курс

кафедра физической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт — Петербург, Россия

lo_ko_smos@mail.ru

д. х.н., проф. Конаков В. Г.

Керамика, основанная на системе $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ широко используется как конструкционный материал, подложка катализаторов, высокотемпературные кислородные датчики, материалы для топливных элементов и т. д. В связи с этим, такие свойства этих материалов, как механическая устой-

чивость и сопротивление растрескиванию приобретают чрезвычайно важное значение. Фазовые переходы, изменения, происходящие в химическом составе, кристаллической структуре и термодинамических свойствах этих материалов, могут быть причиной их разрушения [1].

Для получения целевых продуктов был выбран золь-гель синтез в варианте обратного соосаждения гидроксидов циркония и иттрия с последующей сушкой. Достоинством данного способа является его относительная простота, вместе с тем он включает в себя большой набор варьируемых параметров, позволяющих в конечном итоге получить порошки-прекурсоры с требуемыми показателями дисперсности и гомогенности. К таким параметрам относятся: pH, концентрация реагентов, наличие ПАВ в исходном растворе [2].

Исходными реагентами служили 0.1 М водный раствор солей ZrO (NO₃)₂·nH₂O и Y (NO₃)₃·6H₂O (для ряда опытов — водно-спиртовой раствор этих³ солей). Процесс проводился при пониженных температурах (0—2 °С) во избежание агломерации частиц образующегося осадка. Затем полученный гель промывался при помощи водоструйного насоса и был подвергнут сушке под давлением. По приведенной методике было проведено 18 синтезов, среди которых основное внимание уделялось влиянию pH среды на размеры образующихся частиц. Классическим осадителем для данной системы является 1 М раствор гидроксида аммония. Для наших исследований были также выбраны 10 М и 0.1 М растворы. Полученные гели отличались друг от друга как консистенцией, так и скоростью пропускания воды в процессе промывки (2 л/час для 10 М NH₄OH, 1 л/час для 1 М NH₄OH, 0.2 л/час для 0.1 М NH₄OH). Сушка первых 3-х порций проводилась в сушильном шкафу при температуре 110 °С (~0.5 г геля растирают между двумя химически инертными грузами и прижимают килограммовым грузиком на 10 минут). Следующие 3 порции гелей были подвержены гидротермальной обработке в течение 4-х часов при 280 °С в автоклавах (под давлением ~ 40 атм). Ещё 3 порции были оставлены для старения на две недели, после чего высушены при 110 °С. В последнюю очередь, гели были подвергнуты центрифугированию в течение 40 минут при скорости вращения ротора около 3000 об/мин и также высушены при 110 °С. Также были проведены осаждения из 0.01 М раствора исходных солей и изучено влияние ПАВ (как дополнительно введенных в систему — додецилсульфат натрия, так и присутствующих в ней изначально — этиловый спирт) на размеры образующихся частиц. Образцы всех порошков были отданы на ДТА. Для каждого образца был проведен psd-анализ на приборе Horiba LA-950. В зависимости от условий получения порошков, конечные размеры частиц различаются достаточно сильно:

от 328 нм до 755 нм. Для ряда опытов на кривой ДТА обнаружен дополнительный пик, нехарактерный для данной системы.

Литература:

- [1] Konakov V.G., Seal S., Solovieva E.N., Pivovarov M.M., Golubev S.N., Shorohov A.V, Rev. Adv. Mater. Sci., V 13, P. 71—76, (2006).
- [2] Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д., Химия и технология нанодисперсных оксидов, стр. 18—23, (2007).

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ ТЕРМОСИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА Ag/СТ, Ag/SiO₂/СТ И Ag/ α -Al₂O₃-SiO₂/СТ

Котолевич Ю. С.

аспирант, 3 год обучения
ИППУ СО РАН, Омск, Россия
fokina_ys@ihcp.oscsbras.ru

д. х. н. Цырульников П. Г.; к. х. н., н. с. Шарафутдинов М. Р.

Импульсный поверхностный термосинтез (ИПТ) и поверхностный самораспространяющийся термосинтез (ПСТ) [1] — новые разрабатываемые в ИППУ СО РАН методы приготовления катализаторов. Метод ПСТ основан на явлении самораспространяющегося твердофазного горения с использованием энергии экзотермических реакций между предшественниками активного компонента, топливной добавкой (ТД) и окислителем (например, кислородом). Метод ИПТ заключается в кратковременном тепловом воздействии на носитель с нанесёнными предшественниками активных компонентов путём перемещения через узкую высокотемпературную область. С помощью ИПТ и ПСТ были приготовлены образцы, содержащие 5% масс. Ag. В качестве предшественников использовали водный раствор CH₃COOAg; промотор серебра — Cs, нанесённый из раствора CsNO₃, мольное соотношение Ag: Cs=164:1; для всех образцов, кроме образца 1, использовали ТД — глюкозу, мольное соотношение Ag: ТД=1:2.5; носитель — стеклоткань (СТ) ажурного плетения, содержащая ZrO₂. Помимо СТ использовали СТ с нанесёнными на поверхность 10% масс. SiO₂ из силиказоля либо 10% масс. α -Al₂O₃-SiO₂ из суспензии корунда (фракция \leq 0.1 мм) в силиказоле. Каталитические свойства полученных образцов исследовали в реакции эпексидирования этилена. Процесс проводили в проточном U-образном реакторе при 250°C в смеси 18% C₂H₄ + 9% O₂ в He, 2 л/ч с хроматографическим анализом.

Наблюдающийся при термосинтезе температурный фронт состоит из ряда зон, каждая из которых имеет определенную протяженность [2]:

- зона прогрева— ЗП;
- зона реакции — ЗР;
- зона догорания — ЗД;
- зона вторичных физико-химических превращений — ЗВП.

Для изучения формирования катализаторов Ag/CT, Ag/SiO₂/CT и Ag/ α -Al₂O₃-SiO₂/CT непосредственно при ИПТ и ПСТ применяли РФА с временным разрешением с использованием синхротронного излучения (РФА СИ), методика приведена ранее [2]. Полученные данные позволили определить протяжённость различных зон фронта, фазовый состав некоторых из них, а также изменение размера ОКР частиц образующегося активного компонента. Основные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные параметры синтеза образцов.

образец	носитель	Параметры синтеза.			РФА СИ					
		метод синтеза	T, °C	τ , мин	ЗП		ЗР		ЗД+ЗВП	
					L, мм	L, мм	D _{Ag} ^г , нм	L, мм	D _{Ag} ^г , нм	
1	CT (без ТД)	ИПТ	455	10	1.5	0.5	37	2	42—50	
2	CT	ИПТ	510	10	4	<0.5	44	3	79—108	
3	SiO ₂ /CT	ИПТ	480	10	2	<0.5	38	4	39—66	
4	α -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ /CT	ИПТ	480	10	1	<0.5	16	2	18—56	
5	α -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ /CT	ПСТ	485	0.02	3	<0.5	8	2	51—59	

Сопоставление интервала размеров ОКР для образцов 1 и 2 свидетельствует о том, что использование топливной добавки приводит к формированию частиц Ag более крупного размера, что ухудшает каталитические характеристики. Сопоставление результатов для образцов 2, 3 и 4 показало, что наиболее крупные частицы Ag формируются на поверхности СТ. Сравнение данных для образцов 4 и 5 позволяет заключить, что при ИПТ и ПСТ формируются частицы Ag примерно одинакового размера. Из представленных образцов лучшие каталитические свойства проявил образец 1: конверсия этилена составляла ~ 12 % при селективности по окислению этилена — 45 %.

Выражаю глубокую благодарность за участие в работе д. х. н. В. Б. Гончарову, а также научному руководителю, д. х. н. П. Г. Цырульникову. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 10-03-00451 а.

Литература:

- [1] Шитова Н. Б., Цырульников П. Г., Пармон В. Н., Слептерёв А. А., Лобынцев Е. А. Способ получения нанесённых катализаторов, Патент России, № 2234979, опублик. 27.08.2004 г.;
- [2] Котолевич Ю. С., Цырульников П. Г., Шарафутдинов М. Р., Мироненко О. О., Низовский А. И., Гончаров В. Б. Известия ВУЗов. Физика. 54, 1/2, 370 (2010).

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ БИНАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДА В ФУЛЛЕРЕНЕ C₆₀ ДЛЯ МОДЕЛИ UNIFAC

Котряхов И. А.

студент, 2 курс

кафедра химической термодинамики и кинетики
химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

к. х. н., доцент Рахимов В. И.; аспирант Цветов Н. С.

В последнее время растет интерес к изучению физико-химических свойств наноматериалов. Задачи экстракционного выделения и хроматографического разделения дали толчок к обширному исследованию растворимости фуллеренов в различных растворителях — как органических, так и неорганических. Растворимость исследовалась разными научными группами для более сотни растворителей. Набранный массив данных позволяет развивать и теоретический подход к физико-химическим свойствам наноматериалов, а в частности, фуллеренов.

Большой интерес представляют предсказательные модели, которые помогают делать как минимум оценочные предположения о свойствах тех или иных систем. Одной из таких предсказательных моделей является модель UNIFAC, широко применяющаяся для расчетов коэффициентов активности различных растворов в растворах неэлектролитов. Ключевыми в этой модели являются значения ван-дер-ваальсовского радиуса и объема для определенной группы, а также параметры бинарного взаимодействия между группами.

Обращаясь к растворам фуллеренов, можно отметить следующее:

Растворимость фуллерена в конкретном растворителе следует рассматривать как гетерофазное равновесие между бинарной жидкой и однокомпонентной твердой фазой;

- Для модели UNIFAC значения ван-дер-ваальсовского радиуса и объема углерода в фуллерене можно принять такими же, как и для углерода в замещенном бензольном кольце (группа “АС”).

- Неизвестными остаются параметры бинарного взаимодействия углерода в фуллерене с другими группами.

Данная работа посвящена нахождению параметров бинарного взаимодействия для модели UNIFAC углерода в фуллерене с другими группами. Нахождение их возможно при известных коэффициентах активности, которые, в свою очередь могут быть найдены из данных о растворимости фуллеренов. В данной работе производится такой расчет для фуллерена C₆₀.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В СИСТЕМЕГИДРОФИЛЬНЫЙ АЛКИЛАЦЕТАТ — КАРБОНАТ КАЛИЯ — ВОДА

Кравец А. В., Бычкова А. А.

студент, 2 курс; аспирант, 2 год обучения
экономический факультет; факультет экологии и химической технологии, кафедра
физической и аналитической химии
ВГТА, Воронеж, Россия
korenman@vgta.vrn.ru
д. х. н. Коренман Я. И.

Жидкостная экстракция остается одним из распространенных методов пробоподготовки при определении микроколичеств органических соединений разных классов.

Нами изучена экстракция глюкозы из водных растворов водорастворимыми алкилацетатами в присутствии высаливателя (карбонат калия). Установлены коэффициенты распределения (D) и степень извлечения (R, %) глюкозы в системах сложный эфир (этилацетат, бутилацетат, пентилацетат) — высаливатель — вода.

Введение до экстракции в водный раствор высаливателя способствует образованию самостоятельной органической фазы и повышает количественные характеристики экстракции. С применением высаливателя возможно извлечение органических веществ из водных сред гидрофильными экстрагентами. Изучение зависимости количественных характеристик экстракции глюкозы от концентрации высаливателя показало, что оптимальные параметры процесса достигаются в системах, практически насыщенных карбонатом калия.

Установлена взаимосвязь между коэффициентами распределения глюкозы и реакцией среды. Наибольшие коэффициенты распределения дости-

гаются при рН 4,5—5,5 вследствие увеличения относительного содержания более активной (ациклической) формы глюкозы.

Известно, что эффективность распределения биологически активных веществ в системах органический растворитель — насыщенный водно-солевой раствор определяется способностью экстрагентов образовывать с извлекаемым веществом устойчивые комплексы □ сольваты, гидрато-сольваты, ионные ассоциации. Сольватация происходит за счет образования водородных связей между ОН-группами глюкозы и атомами кислорода эфиров.

С увеличением числа атомов углерода в гомологическом ряду алкилацетатов их экстрагирующая активность по отношению к глюкозе закономерно снижается.

Установлена корреляция между диэлектрической проницаемостью растворителей (ϵ) и коэффициентами распределения (IgD) глюкоза. Отмечено систематическое повышение экстрагирующей способности растворителей с увеличением ϵ . Зависимость IgD глюкозы от межфазного поверхностного натяжения алкилацетатов описывается нисходящими прямыми.

Для экстракцию глюкозы из водно-солевого раствора в градуированные пробирки вместимостью 25 см³ помещали 15 см³ водно-солевого раствора глюкозы и 1 см³ экстрагента (объемное соотношение водно-солевой и органической фаз 15: 1), экстрагировали 5 мин на вибросмесителе. Экстракцию проводили при 20±1 °С, в широком интервале рН (2—12). После расслаивания системы (2 мин) водную фазу отделяли.

Концентрат анализировали методом восходящей хроматографии в тонком слое на пластинах «Sorbfil». В качестве подвижной фазы применяли смесь растворителей: н.пропиловый спирт — этилацетат, уксусная кислота — вода в соотношении 5: 5: 1: 3. Для расчета площади пятен и построения градуировочной зависимости применяли персональный компьютер и офисный сканер.

Таким образом, установлена принципиальная возможность извлечения глюкозы из водно-солевых растворов гидрофильными алкилацетатами. Разработаны условия наиболее полного извлечения глюкозы из водных растворов: концентрация высаливателя, продолжительность экстракции, рН. Предел обнаружения глюкозы данным методом — 1 мкг/см³.

Авторы выражают благодарность д. х. н. Мокшиной Н. Я. за консультации при выполнении работы.

ВОЗМОЖНОСТИ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В НАНОТУБУЛЯРНОМ ГИДРОСИЛИКАТЕ МАГНИЯ

Красилин А. А.

студент, 5 курс

кафедра радиационной технологии, факультет наукоёмких технологий

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

ikrasilin@gmail.com

к. х. н. Альмяшева О. В.

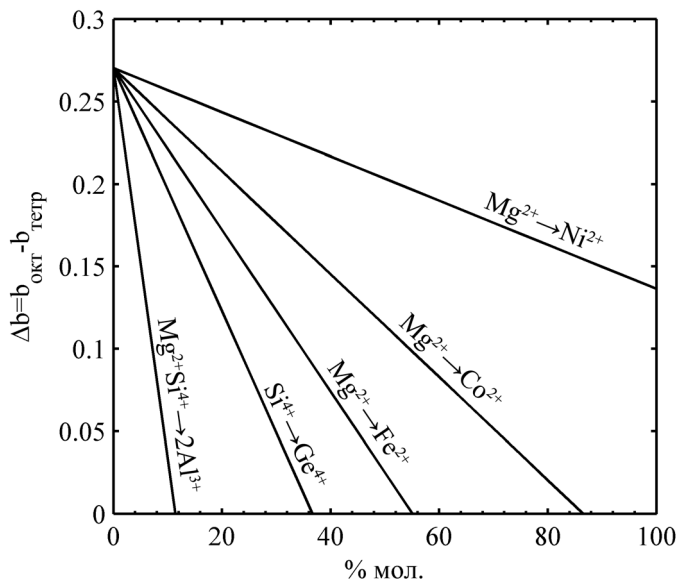
Нанотубулярный гидросиликат магния представляет собой соединение с общей химической формулой $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, относящееся к классу слоистых силикатов [1]. Каждый слой состоит из сопряжённых между собой сеток октаэдров MgO_6 и тетраэдров SiO_4 . Из-за разности межатомных расстояний Mg-O (210 пм) и Si-O (162 пм) существует различие в размерах сеток, равное около 30 пм на элементарную ячейку [2]. Для компенсации этого различия структура изгибается вплоть до скручивания в свиток таким образом, что сетка с меньшим размером (в данном SiO_4) испытывает сжатие. Тем не менее, гидросиликат $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ может иметь морфологию пластинок, причём механизм перехода из пластинчатой формы в нанотубулярную окончательно не определён.

Благодаря наличию октаэдрических и тетраэдрических позиций существуют широкие возможности изоморфных замещений. При этом, очевидно, будут изменяться межатомные расстояния, т. е. величина движущей силы процесса сворачивания. Целью данной работы является определение границы сохранения нанотубулярной структуры гидросиликата магния при изоморфном замещении различными атомами расчётным путём и сравнение полученных результатов с известными экспериментальными данными.

Одним из критериев, определяющим возможность изоморфного замещения, является размерный параметр $(\Delta R/R)^2$ [3]. Меньшая величина этого параметра соответствует более широким пределам взаимной смесимости компонентов. Вторым параметром является разность валентностей основного катиона и катиона-заместителя. На основе двух указанных факторов в первом приближении определяется круг катионов для возможного изоморфного замещения.

Определение границы сохранения нанотубулярной структуры сводится к расчёту разности размеров октаэдрической и тетраэдрической сеток в зависимости от доли замещающего катиона и его предпочтения к той или иной позиции. Результаты проведённого расчёта для различных случаев изоморфизма представлены на рисунке. Вычисления для замещений на Al^{3+} , Ni^{2+}

и Co^{2+} находятся в согласии с экспериментальными данными, тогда как для Fe^{2+} наблюдается несоответствие по причине окисления некоторого количества до ионов Fe^{3+} в процессе синтеза нанотрубок.



Литература:

- [1] Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т. 3: Пер. с англ. — М.: Мир, 564 с. (1988)
- [2] Foresti E. et. al. Chem. Eur. J., 10, 3043—3049 (2004)
- [3] Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. — М.: «Наука», 251 с. (1977)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ УГЛА СМАЧИВАНИЯ ОТ pH НА ОКСИДНОЙ ПЛЕНКЕ АЛЮМИНИЯ

Ларионов М. И.

студент, 3 курс

кафедра коллоидной химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, РФ

Gra-viton@mail.ru

д. х. н., Грибанова Е. В.

Цель работы: исследование зависимости угла смачивания (θ) от pH раствора хлорида калия на пластине алюминия, покрытой оксидной пленкой.

Метод измерений: углы смачивания определяли методом микрофотографирования сидячей капли с последующей обработкой данных в программе SCA20.

Подготовку образца проводили следующим образом: для формирования оксидной пленки пластинка алюминия выдерживалась в 3% растворе перекиси водорода в течение суток. Полученную поверхность очищали последовательно промывая водой, гексаном, ацетоном и снова водой. Капли жидкости с поверхности пластины удаляли продувкой воздухом. Для установления равновесия с парами воды обработанная пластина выдерживалась в кювете для измерения в течение 30 минут. Серии капель растворов с различными значениями pH (для каждого значения pH — серия из 8—10 капель) наносились последовательно на поверхность пластины микродозатором ВЮНИТ. Объем капель составлял 1 мкл. Затем капли фотографировали, полученные цифровые изображения обрабатывали на компьютере в программе SCA20.

Обсуждение результатов. На представленном рисунке отчетливо видно, что величины углов смачивания в исследованном диапазоне pH для свежесполитированной пластины алюминия значительно выше чем для оксидной пленки на пластине обработанной раствором H_2O_2 . Тем не менее, можно отметить, что на участке pH 5—6,5 наблюдается похожий ход кривых для всех зависимостей с максимумом при значениях pH 5—5,3 и выходом на второй максимум при pH 6—6,5. Также следует отметить схожесть общего хода кривых (последовательность максимумов и минимумов) для двух серий измерений на оксидной пленке. Подтверждением образования хорошо сформированной оксидной пленки является то, что полученные значения углов смачивания более близки к значениям углов смачивания для чистого Al_2O_3 (наибольшее соответствие наблюдается в щелочной области), чем для необработанной пластины.

Таким образом, с учетом двух серий измерений на зависимостях $\theta = f(\text{pH})$ для оксидной пленки можно выделить четыре явных максимума при следующих значениях pH: 4,5—4,6; 5—5,5; 7; 7,6—8. Выделение такого

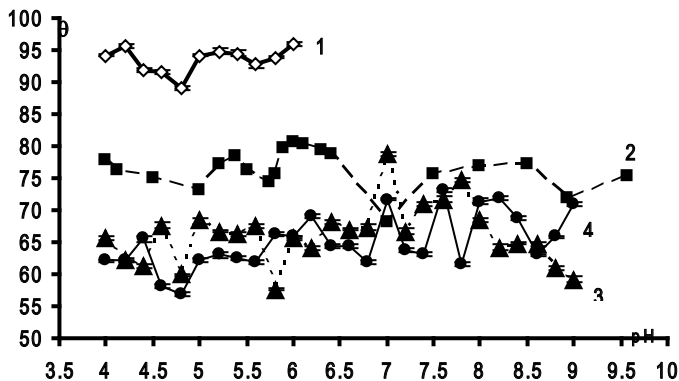


Рис. 1. Зависимость угла смачивания от pH раствора. 1 — свежеотполированная пластина Al (без выдерживания в растворе H_2O_2), 2 — Al_2O_3 [1], 3 — пленка Al_2O_3 серия 1, 4 — пленка Al_2O_3 серия 2.

числа максимумов вполне оправдано, поскольку в процессе эксперимента наблюдалась хорошая сходимость значений углов смачивания для одних и тех же значений pH в каждой серии (доверительные интервалы составляли в среднем 0,4%). На чистом оксиде алюминия проявляется меньшее число максимумов, что вполне закономерно, поскольку в работе [1] использовался образец $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В нашем же случае образовавшийся оксид по структуре является, скорее всего, одной из низкотемпературных модификаций или их смесью, для которых характерно большее число поверхностных ОН-групп [2], процесс диссоциации которых и обуславливает появление максимумов на зависимости угла смачивания от pH (максимум угла смачивания соответствует минимальной степени диссоциации данной группы). Для определения констант диссоциации ОН-групп и их содержания на поверхности в дальнейшем планируется провести потенциометрические исследования.

Литература:

- [1] Грибанова Е. В., Анциферова Э. А., Бушенкова И. А. // Вестник СПбГУ. Сер. 4., вып. 4 (№ 28) 64—70 (2004).
- [2] Цыганенко А. А., Мардилович П. П., Лысенко Г. Н., Трохимец А. И. // Успехи фотоники. Л.: ЛГУ, 9, 28—68 (1987).

ГОМОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СФИНГОЛИПИДОВ И ИХ АНАЛОГОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ ГАММА- И УФ-ИЗЛУЧЕНИЙ

Лисовская А. Г.

аспирант, 2 год обучения

кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий

химического факультета БГУ, г. Минск, Беларусь

alexandra-lis@rambler.ru

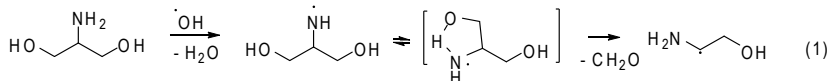
д. х. н., проф. Шадыро О. И.

Известно, что свободнорадикальные процессы играют важную роль при функционировании организма в норме и патологии [1]. К настоящему времени установлено, что активные формы кислорода инициируют процессы окисления липидов и их окислительной деструкции, приводящей к разрыву C — C-связи и образованию ряда токсичных продуктов [2]. При этом антиоксиданты, использующиеся для ингибирования таких процессов, не являются эффективными радиопротекторами. Поэтому существует необходимость установления новых механизмов повреждения липидов клеточных мембран под действием ионизирующих излучений.

В работах кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий БГУ показано, что помимо свободнорадикального окисления многие биологически важные соединения могут подвергаться фрагментации [3]. Однако возможность и закономерности фрагментации сфинголипидов не установлены.

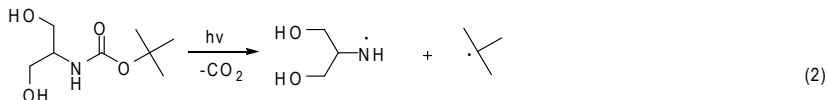
В работе были исследованы закономерности образования конечных продуктов радиационно-индуцированной гомолитической деструкции серинола, сфингозина и лизосфингомиелина, а также продуктов фотоиндуцированной деструкции церамида, сфингомиелина и амидных производных аминок спиртов в дезаэрированных водных растворах и дисперсиях.

Было показано, что радиолит 0,1 М водных растворов серинола приводит к дезаминированию исходного вещества, а также к накоплению продуктов его деструкции по C — C-связи. Изучение влияния pH среды, изотопно-кинетического эффекта на выходы продуктов деструкции серинола указывают на важную роль в их образовании азотцентрированных радикалов исходного вещества, которые распадаются с одновременным разрывом C — C- и O — H-связей по схеме 1.



Также показана возможность реализации фрагментации по схеме типа (1) при радиоллизе водных дисперсий сфингозина и лизосфингомиелина, которые содержат свободную аминогруппу. В результате C — C-деструкции исходных веществ образуется ненасыщенный альдегид — 2-гексадеценаль.

При действии УФ-света на амидоспирты, такие как **N-вос-серинол** должен реализоваться процесс расщепления по Норришу типа I [4]:



В результате этого процесса образуются азотцентрированные радикалы серинола, которые далее распадаются с образованием продуктов C — C-деструкции (схема 1). Следовательно, при фотоллизе 0,1 М деаэрированных водных растворов **N-вос-серинола**, **N-(2-гидроксипропил)гексанамида**, **N-(1,3-дигидроксипропан-2-ил)деканамида** и **N-(2-гидроксипропил)ацетамида** должны образовываться продукты C — C-деструкции исходных соединений, которые были нами идентифицированы и определены их квантовые выходы. Это подтверждает реализацию предложенного выше распада по Норришу типа I и дальнейшей фрагментации образующихся азотцентрированных радикалов исходных амидоспиртов.

При фотоллизе деаэрированных 0,02 М водных дисперсий церамида и сфингомиелина был обнаружен 2-гексадеценаль, что свидетельствует о возможности данных веществ подвергаться C — C-деструкции по приведенным выше схемам.

Полученные данные свидетельствуют о способности сфинголипидов и их аналогов, подвергаться фрагментации с разрывом C — C-связи при действии на них гамма- и УФ-излучений. Ключевой стадией указанных процессов деструкции исследуемых веществ является образование азотцентрированных радикалов и их последующий распад с разрывом двух связей исходных молекул. Установленные реакции фрагментации сфинголипидов могут иметь драматические последствия для функционирования биосистем.

Литература:

- [1] Halliwell B. J. M. C. Gutteridge — Oxford: University press, 851 (2007).
- [2] Comporti M. Free Radic. Res., 6, 623—635 (1998).
- [3] Shadyro O. I., Yurkova I. L., Kisel M. A., Brede O., Arnhold J. Chem. Phys. Lipids, 132, 235—246 (2004).
- [4] Калверт Дж. М.: Мир, 671, (1968).

ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА, ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК СТЕКЛОБРАЗНЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Майданник В. А., Цветкова Д. С.

студенты, 4 курс

кафедра коллоидной химии, химический факультет

МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

valentinchem@gmail.com

доцент, к. х. н. Должикова В. Д.

Создание новых коммерчески доступных полимеров, обладающих хорошими адгезионными свойствами, является в настоящее время весьма актуальным и развивающимся направлением.

Установление взаимосвязи между свободным объемом, газопроницаемостью и поверхностными свойствами стеклообразных полимеров позволяет углубить физико-химические представления о них. В дальнейшем, основываясь на настоящих исследованиях, появится возможность прогнозировать различные характеристики материалов на основе этих веществ.

Метод смачивания является экспрессным и информативным при исследовании поверхностных свойств твердых тел. В настоящее время развитие молекулярной теории смачивания, надежных методов очистки и стандартизации твердых поверхностей, а также современных методов обработки экспериментальных данных значительно расширили информативные возможности метода и области его применения. Метод основан на измерении краевых углов (θ) жидкостей в различных условиях: натекания θ_a (при нанесении капли жидкости на твердую поверхность), оттеkania θ_r (при подведении пузырька воздуха к поверхности образца, погруженного в жидкость) и избирательного смачивания $\theta_{ис}$ (при установлении равновесия между поверхностью раздела двух несмешивающихся жидкостей). Также для контроля результата использовался метод пьезовзвешивания, метод ДСК и ДТА.

В данной работе детально изучались приведенными методами поверхностные свойства пленок полимеров Hуflon AD-80, Hуflon AD-60 и тефлона, с известными характеристиками газопроницаемости и свободного объема, показана связь между этими характеристиками.

ЭФФЕКТ ЯНА-ТЕЛЛЕРА ($E \times e$) В ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЯХ $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{2+}$, $X=\text{Cl}, \text{CN}$

Мальцев Д. А.

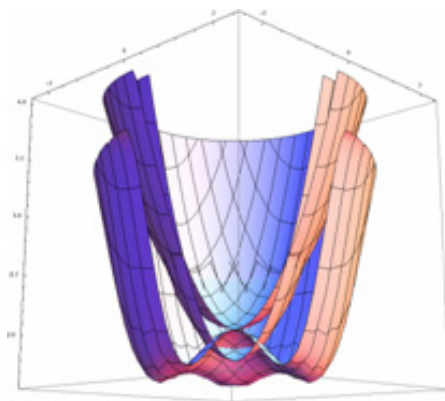
студент, 5 курс

кафедра квантовой химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

danya.malcev@gmail.com

д. х. н. проф. Барановский В. И.



Нитрозокомплексы рутения представляют интерес в связи с наличием большого числа близко лежащих возбуждённых состояний и ряда метастабильных состояний, отличающихся координацией NO-группы и разделённых активационными барьерами

В настоящей работе комплексы вида $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{2+}$ исследуются с точки зрения возможности наличия эффекта Яна-Теллера. Геометрия комплексов принадлежит группе S_4 , которая достаточно редко исследуется на предмет эффекта Яна-Теллера. Рассматривается расщепление дважды вырожденного электронного состояния вдоль нормальных координат, соответствующих дважды вырожденному колебанию. Были рассмотрены две пары колебаний типа e для $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2+}$ и одна для $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2+}$. Эти колебания отличаются тем, что в них принимают заметное участие только атомы, располагающиеся вдоль центральной линии Ru-N-O, в то время как другие атомы почти не меняют положения.

Расчёты проводились методом TD/B3LYP в базе Lanl2DZ для рутения, 6-31G* для NO-группы и 6-31G для остальных атомов. Были рассчита-

ны электронные спектры в 28 (121 с учётом симметрии) точках плоскости, образованной нормальными координатами выбранных колебаний, и построены зависимости потенциальных поверхностей нижних возбуждённых состояний от колебательных координат, соответствующих одному из колебаний и их линейной комбинации.

В результате было установлено, что имеется чисто квадратичный эффект Яна-Теллера, близкий к эффекту Реннера-Теллера для линейных молекул, что может быть объяснено видом колебаний, подобным тому, что имеет место для линейных молекул и позволяет в определённом смысле говорить о центральной группе атомов Ru-N-O как о сравнительно изолированной линейной подсистеме. Общий вид потенциальных поверхностей первых трёх возбуждённых состояний комплекса $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2+}$ показан на рисунке 1. Второе и третье состояние имеют касательное пересечение при равновесной геометрии. Нижнее из них имеет выраженную угловую зависимость: 4 минимума, разделённых седловыми точками, что объясняется влиянием членов четвёртого и шестого порядка в разложении зависимости потенциальной энергии от колебательных координат.

СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИДРОКСИ- ИЗОМЕРОВ БЕНЗАМИДА

Манин А. Н.

аспирант, 3 год обучения
физическая химия

Учреждение Российской Академии Наук, Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
anm@isc-ras.ru
д. х. н. Перлович Г. Л.

Нестероидные противовоспалительные средства широко используются в медицинской практике, несмотря на то, что соединения данного класса плохо растворимы в фармацевтически-значимых средах. Поиск новых лекарственных средств является очень дорогостоящей и трудоёмкой задачей. Больше половины тестируемых соединений отсекаются по причине сильных побочных эффектов, около четверти — из-за низкой эффективности. Получение соединения с повышенными фармацевтически-значимыми характеристиками путем образования сокристалла плохо растворимого соединения с другим компонентом, открывает новые перспективы в медицине.

Целью нашей работы было исследовать метод повышения растворимости путем образования сокристалла активного фармацевтического соедине-

ния.

В качестве объектов для исследований были выбраны гидроксид-изомеры бензамида: 2-, 3-, 4-гидроксидбензамиды, и производные бензойной кислоты, способные образовывать с исследуемыми соединениями acid-amide гетеросинтоны. В нашей работе использовались ДСК методика скрининга, рентгеноструктурный анализ, механохимический способ получения сокристаллов, кристаллизация из раствора, как метод получения сокристалла, кроме этого методом изотермического насыщения проводилось определение термодинамических и кинетических параметров растворения.

В результате проведен анализ семнадцати физических смесей, из которых десять требуют дополнительных исследований. В работе приводится алгоритм отсева систем не образующих сокристаллы. Получен новый сокристалл 2-гидроксидбензамид: 4-ацетамидобензойная кислота (1:1), для которого измерены кинетические характеристики растворимости. Доказано повышение растворимости гидроксидбензамида в сокристалле по сравнению с чистым компонентом.

Определено, что относительная термодинамическая стабильность и растворимость сокристалла и кристаллической лекарственной формы являются функцией от концентрации лиганда (компонента с лучшей растворимостью) в растворе.

Работа была поддержана грантом РФФИ N 09—03—00057_a, грантами отделения и президиума РАН «Медицинская и биомолекулярная химия» и «Фундаментальная наука медицине».

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ЦИНКА ДИАЗОСОЛЯМИ

Мацюк Н. В.

аспирант

кафедра физической и коллоидной химии, химический факультет

ЛНУ им. Ивана Франко, Львов, Украина

natalya_macyuk@mail.ru

д. х. н., проф. Ковальчук Е. П.

Оксид цинка, как полупроводниковый материал давно привлекает внимание ученых благодаря огромному числу потенциальных областей применения, среди которых: газовые сенсоры, катализаторы, оптические излучатели, пьезоэлектрические преобразователи, плоскостные дисплеи и другие. Для создания на поверхности ZnO органического монослоя, кото-

рый обеспечивает уменьшение агрегирования частиц, используют различные способы модификации поверхности.

В данной работе нами была проведена модификация поверхности оксида цинка фенилдиазонийтетрафторборатом в среде ацетона, который контактируя с суспензией ZnO гомолитически распадается с образованием арил-радикалов. Образованные свободно-радикальные частицы взаимодействуют с поверхностными атомами кислорода ZnO. При этом могут изменяться физико-химические свойства оксида цинка. Степень прививки мы попытались определить гравиметрически, но было зафиксировано уменьшение массы образцов на 1,64, 1,76, и 1,87% за время экспозиции 1, 2, 3 часа. Уменьшение массы образцов, очевидно, связано с частичным растворением мелкодисперсного ZnO в ацетоне. В дальнейших исследованиях для установления степени привития органического слоя к поверхности ZnO мы использовали термогравиметрический анализ. Дериватограммы образцов оксида цинка модифицированных фенилдиазонийтетрафторборатом в одинаковых условиях подобны, но отличаются потерей массы. На рисунке 1 изображены кривые TG, для трех образцов с различным временем экспозиции.

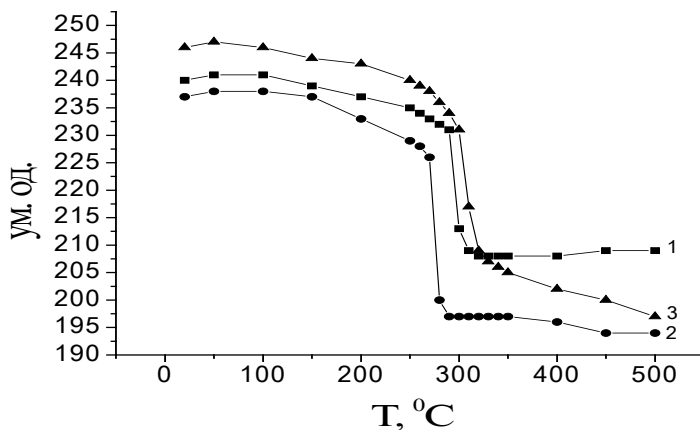


Рис. 1. Термогравиметрические кривые TG соответствующие потере массы образцов 1, 2, 3 и часам экспозиции соответственно.

По кривым TG определены абсолютные потери массы при нагревании до 500 °C, составляли 6,2 мг, 8,6 мг и 9,8 мг для первого, второго и третьего образцов соответственно. Расчетным методом установлено количество

ДАС, что приходится на 2,025 г ZnO, которая составляет соответственно для трех образцов 0,0321 мг, 0,0440 мг и 0,0474 мг. Следовательно, наблюдаемая потеря массы, очевидно, обусловлена прививкой арильных радикалов к поверхности ZnO.

Для сравнения нами проведена модификация оксида цинка фенилдиазонийтетрафторборатом в среде ацетона с использованием катализатора — Cu. Гравиметрически обнаружено, что с увеличением времени экспозиции с интервалом 30 минут для трех образцов абсолютная потеря массы увеличивается и составляет 0,22 %, 0,23 % и 1,35 % соответственно. Это свидетельствует, что с увеличением времени экспозиции к поверхности ZnO прививается большая часть органического слоя. Проведенный термогравиметрический анализ этих образцов. Полученные дериваторамы — подобные но отличаются потерей массы (Δm). Все образцы были нагреты до 350 °С. Абсолютные потери массы образцов 1, 2 и 3 составляют 7,8 мг, 8,4 мг и 8,6 мг соответственно. На 2,025 г ZnO приходится 0,0337 мг ДАС для образца 1, 0,0343 мг для образца 2, и 0,0344 мг для образца 3. Следовательно, присутствие катализатора при модификации поверхности оксида цинка практически не влияет на процесс привития арил-радикалов к поверхности ZnO. В дальнейшем будут изучаться физико-химические свойства ZnO модифицированного ДАС.

СИНТЕЗ ДИАГРАММ ДИСТИЛЛЯЦИОННЫХ ЛИНИЙ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ ПРАВИЛА АЗЕОТРОПИИ

Медведев Д. В.

аспирант, 3 год обучения
кафедра ХТООС, факультет БС,
МИТХТ им. М. В. Ломоносова, г. Москва
medvedev-dv@bk.ru
д. т. н., проф. Серафимов Л. А.

Ранее с помощью уравнения правила азеотропии [1] было показано, что число возможных видов диаграмм дистилляционных линий в трёхкомпонентных системах составляет 26, если не учитываются антиподы, и 49 с их учётом [2].

Перейдя к исследованию четырёхкомпонентных систем, задачу построения полного множества возможных здесь диаграмм дистилляционных линий мы разбили на два этапа:

1) построение т. н. развёрток тетраэдра — двумерных диаграмм, соответствующих граничному пространству трёхмерных диаграмм дистилляционных линий четырёхкомпонентных систем. Развёртка тетраэдра является по сути объединением четырёх диаграмм дистилляционных линий тройных систем (рис. 1);

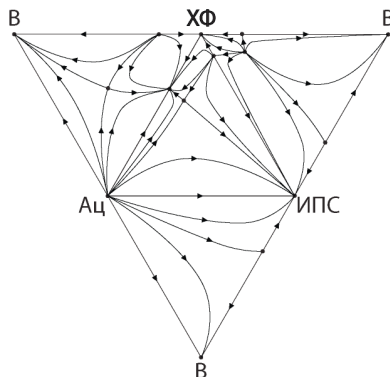


Рис. 2. Развёртка диаграммы дистилляционных линий на примере смеси ацетон-хлороформ-изопропанол-вода (давление атмосферное).

2) построение для каждой развёртки совокупности полных трёхмерных диаграмм дистилляционных линий четырёхкомпонентных систем.

Для реализации первой части задачи составлен алгоритм, использующий правило азеотропии, на его основе написана программа для ЭВМ. С её помощью определено и систематизировано в рамках принятой системы классификации [3] полное множество диаграмм-развёрток (табл. 1).

Таблица 1

Основные количественные характеристики множества диаграмм-развёрток в сравнении с аналогичными характеристиками множества диаграмм тройных систем

Основные характеристики множества	ДДЛ тройных систем	Развёртки ДДЛ четырёхкомпонентных систем
Число классов	7	29
Число типов	16	530
Число подтипов	26	34956
Число подтипов, имеющих антиподы	23	34892
Общее число диаграмм	49	69848

Дальнейший анализ показал, что одна диаграмма-развёртка в зависимости от числа имеющихся на ней особых точек, соответствующих тройным азеотропам, может соответствовать сразу нескольким трёхмерным диаграммам-тетраэдрам, каждая из которых отличается совокупностью типов (узел или седло) и индексов Пуанкаре тройных азеотропов, наличием или отсутствием четырёхкомпонентного азеотропа. Таким образом, число трёхмерных диаграмм дистилляционных линий четырёхкомпонентных систем неопределённо возрастает по сравнению с числом их развёрток.

Литература:

- [1] Серафимов, Л. А., журн. физ. химии, т. XLV, № 12, 3022—3026 (1971).
- [2] Серафимов, Л. А., журн. физ. химии, т. XLIV, № 4, 1021—1027 (1970).
- [3] Серафимов, Л. А., журн. физ. химии, т. XLI, № 11, 2972—2975 (1967).

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Мечтаева Е. В., Родионов И. А.

студент, 1 курс; аспирант, 2 год обучения

кафедра химической термодинамики и кинетики, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

chimikus@yandex.ru

д. х. н. Зверева И. А.

Небывалый технологический прогресс XX века поставил перед человечеством новые серьезные проблемы. Во-первых, это угроза истощения традиционных источников энергии, таких как нефть, газ, уголь. Во-вторых, — экологические проблемы, связанные с их использованием: загрязнение окружающей среды, парниковый эффект и т. д. Путем решения этих проблем является освоение альтернативных источников энергии, разработка безотходных технологий, применение экологически чистого топлива. Изучение процесса фотокатализа способно привести к развитию всех трех направлений. Речь идет об использовании солнечного излучения для осуществления химических реакций, приводящих либо к запасанию энергии, либо к разложению нежелательных веществ.

При поглощении света полупроводниковым фотокатализатором генерируются электроны и дырки, способные участвовать в окислительно-восстановительных процессах на его поверхности. Такими процессами могут быть, например, выделение водорода из воды или минерализация

вредных органических загрязнителей. Для повышения эффективности фотокатализа требуется подавление обратных процессов, а также снижение вероятности электрон-дырочной рекомбинации. Одним из путей достижения этой цели является создание композитных фотокатализаторов, структура которых приводит к пространственному разделению центров окисления и восстановления.

В нашей работе был получен ряд композитных фотокатализаторов, представляющих собой нанокристаллический диоксид титана, на поверхность которого нанесены частицы оксидов других переходных металлов: Fe_2O_3 , NiO , CuO , ZnO . Исследована кинетика выделения водорода из водных суспензий полученных фотокатализаторов с добавкой изопропилового спирта при облучении УФ-светом. Выяснилось, что осаждение частиц оксидов на поверхность TiO_2 способно существенно увеличить его фотокаталитическую активность (CuO , NiO), уменьшить (Fe_2O_3) или оставить практически неизменной (ZnO).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В-КАЗЕИНА И ПНИПАМ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР-ГАЗ ПО ДАННЫМ ДИЛАТАЦИОННОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕОЛОГИИ

Миляева О. Ю.

магистр, 1 курс

кафедра коллоидной химии, Химический факультет,

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

olga.miliaewa@yandex.ru

д. х. н., проф. Носков Б. А.

Изучение белковых пленок на границе между двумя флюидными фазами представляет одну из фундаментальных задач коллоидной химии. Такого рода пленки широко применяются во многих технологических процессах, прежде всего при стабилизации пен и эмульсий, а также для моделирования процессов в биологических мембранах. В данной работе исследовано влияние добавок полимерного неионного ПАВ — поли(*N*-изопропилакриламида) (ПНИПАМ)) на дилатационную поверхностную упругость растворов β -казеина. Основные измерения проводились с помощью метода осциллирующего кольца. Для исследования морфологии адсорбционных пленок использовался метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) после перенесения пленки на поверхность слюды по методу Ленгмюра-Блоджетт.

При добавлении к β -казеину полимерного неионного ПАВ — поли(N -изопропилакриламида) (ПНИПАМ) на кинетических зависимостях динамической поверхностной упругости можно обнаружить три локальных максимума. Первые два максимума характерны для раствора белка. Третий максимум, типичный для ПНИПАМ, показывает, что β -казеин полностью вытесняется с поверхности. Изменения формы пиков на кинетических кривых поверхностной упругости при увеличении концентрации ПНИПАМ свидетельствуют о взаимодействии β -казеина и полимера в поверхностном слое, подтверждая высокую чувствительность дилатационных поверхностных реологических свойств к конформации макромолекул на межфазной границе. Данные метода АСМ указывают на различные механизмы вытеснения белка добавками низко- и высокомолекулярных ПАВ.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА
МЕТОДОМ РФА СИ НАНЕСЁННЫХ Pd/СТЕКЛОТКАНЬ И Pd/ γ -
-Al₂O₃/СТЕКЛОТКАНЬ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ
ПОВЕРХНОСТНЫМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИМСЯ
ТЕРМОСИНТЕЗОМ (ПСТ)**

Мироненко О. О., Котолевич Ю. С.

аспиранты, 3 год обучения
ИППУ СО РАН, Омск, Россия
shishkina_oo@ihcp.oscsbras.ru
д. х.н. Цырульников П. Г.

Проведено сравнительное исследование нанесённых катализаторов, приготовленных традиционным методом (пропитка, сушка, восстановление в водороде) и методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ). Метод ПСТ является модификацией метода СВС, но протекает при существенно более низких температурах, что открывает новые возможности для получения на поверхности носителей дисперсных и дефектных активных фаз. ПСТ заключается в самораспространяющемся по слою, блоку или стеклоткани беспламенном горении предшественников активного компонента (самых или с топливными добавками) на поверхности носителя. С помощью ПСТ были приготовлены две серии катализаторов: а) 1 %Pd/ZrCT; б) 1 %Pd/ γ -Al₂O₃/ZrCT. В качестве предшественников использовали: раствор Pd(NO₃)₂; топливные добавки (ТД) — лимонная кислота (СА), глюкоза (GL); носитель — Zr-содержащая стеклоткань (ZrCT) и Zr-содержащая стеклоткань со вторичным носителем ((5 % масс.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrCT}$). Каталитические свойства приготовленных образцов в реакции селективного жидкофазного гидрирования ацетилена до этилена исследовали в безградиентном проточном встряхиваемом реакторе в условиях: исходная смесь 4 об.% C_2H_2 , 90 об.% H_2 , 2 об.% CO и 4 об.% He ; растворитель N-метилпирролидон; T реакции 90°C . Согласно каталитическим данным, образцы 1%Pd/ZrCT, приготовленные методом ПСТ и традиционным методом малоактивны в исследуемой реакции. Для ПСТ-образцов (1%Pd/5% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrCT}$) наблюдаются высокие конверсии и селективности по этилену, сопоставимые с данными для катализаторов, приготовленных традиционным методом.

Наблюдающийся при термосинтезе фронт твердофазного горения состоит из ряда зон, каждая из которых имеет определенную протяженность: зона прогрева или предпламенная зона, где реакции горения еще не протекают, а только осуществляется теплоперенос и нагрев образца, а также частичное разложение топливной добавки — ЗП; зона реакции, где протекают основные реакции горения, обеспечивающие необходимое тепловыделение — ЗР; зона догорания — ЗД, в которой продолжают химические реакции, но они уже не влияют на скорость распространения фронта; зона вторичных физико-химических превращений, определяющих состав и структуру конечных продуктов — ЗВП. Фазовые превращения в катализаторах в процессе ПСТ изучены методом рентгенофазового анализа на синхротронном излучении (РФА СИ) с временным разрешением [1]. Данные, полученные этим методом, позволили определить протяжённость различных зон фронта твёрдофазного горения, изменение фазового состава и размера ОКР частиц образующегося активного компонента. Показано, что для образцов 1%Pd/ZrCT и 1%Pd/5% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrCT}$, содержание ТД (СА) влияет на динамику превращения $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ в Pd и PdO, причём формирование последних происходит после температурного максимума фронта горения. Для образцов 1%Pd/ZrCT и 1%Pd/5% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrCT}$, при синтезе которых использовали глюкозу в качестве ТД, образование Pd^0 и PdO наблюдали уже перед фронтом горения (в области прогрева образца). Следует отметить, что для всех образцов наблюдаются близкие размеры ОКР для конечных частиц Pd и PdO.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что крупные частицы палладия формируются на поверхности стеклоткани, в то время, как оксид палладия стабилизируется на вторичном носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отметим, что конверсия для всех испытанных образцов имела тенденцию роста в процессе гидрирования. Вероятно, это связано с быстрым восстановлением оксида палладия, присутствующего в активном слое. Установлено, что приоро-

да и количество топливной добавки влияет на состояние предшественников, и на динамику формирования фаз Pd и PdO, и, следовательно, на каталитические характеристики катализаторов.

Выражаю глубокую благодарность за участие в работе к.х.н. Шарафутдинову М. Р., а также научному руководителю д.х.н. П. Г. Цырульникову. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 08-03-00335 а.

Литература:

- [1] Котолевич Ю. С., Цырульников П. Г., Шарафутдинов М. Р., Мироненко О. О., Низовский А. И., Гончаров В. Б. Известия ВУЗов. Физика. 54, 1/2, 370—376 (2011).

ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ УПРУГОСТЬ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ БЕЛОК-ПАВ

Михайловская А. А.

аспирант, 1 год обучения

кафедра коллоидной химии, Химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

alice.am.29@gmail.com

д.х.н., проф. Носков Б. А.

Исследование денатурации глобулярных белков на границе между флюидными фазами представляет основную задачу современной структурной биологии. Кроме того, белки все чаще используются в качестве стабилизаторов пен и эмульсий в различных отраслях промышленности. Несмотря на особую важность поверхностных свойств белковых систем для природных и промышленных процессов [1], в течение последних десятилетий развертывание глобул белка изучалось в основном в объемных фазах. Степень изменения третичной и вторичной структуры белка на межфазной границе в настоящее время представляет предмет дискуссии, что обусловлено ограниченным набором экспериментальных методов исследования конформационных переходов в поверхностном слое сложных жидкостей. Информация о влиянии ПАВ на структуру адсорбционных пленок глобулярных белков практически отсутствует.

Недавно было показано, что дилатационная динамическая поверхностная упругость оказывается чувствительной к изменению глобулярной структуры молекул белка в поверхностном слое [2]. На кинетических зависимостях поверхностной упругости растворов смеси бычьего сывороточного альбумина (БСА) и гидрохлорида гуанидина (ГуГ) при достижении критиче-

ской концентрации денатуранта $\sim 0,65$ М появляется локальный максимум, отвечающий началу развертывания макромолекул в поверхностном слое. Разрушение третичной и частично вторичной структур БСА увеличивает гибкость макромолекулы, приводя к образованию дальней области поверхностного слоя — области «петель» и «хвостов». В этом случае релаксация поверхностных напряжений становится возможной за счёт обмена сегментами между различными областями поверхностного слоя, и поверхностная упругость уменьшается. Разрушение глобулярной структуры в объёме раствора происходит при большей концентрации ГуГ (>4 М), что указывает на дополнительное денатурирующее действие границы раздела.

Такого рода зависимости наблюдались и в случае растворов смеси глобулярных белков (БСА и β -лактоглобулин) с катионным ПАВ: увеличение концентрации бромида додецилтриметиламмония в растворе приводит к ускорению адсорбции и изменению характера кинетических зависимостей поверхностной упругости. Для систем с анионоактивным додецилсульфатом натрия возникновение локального максимума на кинетических зависимостях поверхностной упругости наблюдается только при добавлении NaCl, экранирующего электростатическое отталкивание между адсорбируемыми комплексами и одноимённо заряженным адсорбционным слоем. Переход к немонотонным кинетическим зависимостям происходит при концентрациях ПАВ, соответствующих существованию в объёме раствора комплексов с развёрнутой третичной структурой и лишь частично разрушенной вторичной. [3] Таким образом, в поверхностном слое потеря вторичной структуры глобулы протекает в большей степени, позволяя сформировать дальнюю область поверхностного слоя за счёт значительного увеличения гибкости цепочек макромолекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00801-а) и ННС Тайваня (совместный проект РФФИ-ННС № 09-03-92002 ННС_a).

Литература:

- [1] Maldonado-Valderrama J., Patino J.M.R. *Curr. Opin Colloid Interface Sci.*, 15, 271—282 (2010)
- [2] Noskov B. A., Mikhailovskaya A. A., Lin S.-Y., Loglio G., Miller R. *Langmuir*, 26, 17225—17231 (2010)
- [3] Kelley D., McClements D. J. *Food hydrocolloids*, 17, 73—85 (2003)

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ КОЛОНЧАТЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА

Михайловская З. А.

студент, 6 курс

кафедра аналитической химии, химический факультет

УрГУ им. Горького, Екатеринбург, Россия

zozoikina@mail.ru

к. х. н. Буянова Е. С.

В настоящее время активно изучаются сложные оксиды на основе Bi_2O_3 , которые проявляют такие практически значимые физико-химические свойства, как кислород-ионная проводимость, сегнетоэлектрические свойства и сверхпроводимость. Одними из самых интересных представителей сложных оксидов на основе Bi_2O_3 являются молибдаты и хроматы висмута, содержащие колончатые. колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, направленные параллельно оси u , тетраэдры $(\text{Mo/Me})\text{O}_4$, расположенные слоями параллельно плоскостям (100) и (001) и изолированные атомы Bi , также находящиеся в слоях между тетраэдров. Представители данного семейства являются среднетемпературными кислород-ионными проводниками и низкой симметрией кристаллической решетки (моноклинная и орторомбическая симметрия).

Работа посвящена исследованию возможности получения и исследования свойств замещенных молибдатов висмута с общими формулами $\text{Bi}_{13-x}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34-8}$, где $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Zr}$ и $\text{Bi}_{13-y}\text{Me}_y\text{Mo}_5\text{O}_{34-6}$, где $\text{Me} = \text{In}, \text{Co}$. Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии в диапазоне температур 500—900 °С и методом соосаждения. Фазовый состав контролировался посредством РФА. Установлено, что замещение с образованием однофазного продукта возможно при замещении Co и Zr ($x=0.2$). Замещение с присутствием примесей в продукте происходит в случае замещения $\text{V}, \text{Zr}, \text{Co}$, отчасти Nb . Замещение Ti и In приводит к нерегулярным многофазным образцам.

Исследование порошка посредством лазерного рассеяния показали, что геометрические размеры частиц лежат в пределах 1—10 мкм.

Химический состав образцов контролировался путем растворения и измерения количеств соответствующих металлов методами АЭС и ААС и показал соответствие составу шихты.

Электропроводящие свойства были изучены посредством импедансной спектроскопии. Показано, что даже неоднородные образцы проявляют существенное увеличение электропроводности по сравнению с матрицей.

Максимум электропроводности среди изученных составов приходится на кобальт замещенный образец с $x=0.2$ и молибдат, замещенный цирконем ($x=0.4$). Для данных соединений величина электропроводности $-lg(\sigma)$ при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ равна примерно 3.9 и $2.3\text{ См}^*\text{ см}^{-1}$ соответственно, (что соответствует величинам в 5.0 и $2.9\text{ См}^*\text{ см}^{-1}$ для матричной фазы). Энергия активации — 0.55 — 0.6 эВ. Для всех изученных образцов построены эквивалентные схемы.

Исследование плотности и пористости проводилось при помощи пикнометрического и гидростатического взвешивания, сканирующей электронной микроскопии. Плотность однофазных образцов и образцов с незначительным количеством примеси соответствует рентгенографической. Показана высокая спекаемость образца, (так, линейное увеличение зерен образца в 5 раз происходит уже после 8 часов спекания пеллета), их малая пористость. Посторонняя фаза молибдатов висмута присутствует в виде изолированных небольших зерен на поверхности, и существенно не влияет на такие макро-свойства, как электропроводность.

ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НИТРИТ-ИОНОВ

Морозов Е. Г.

студент, 5 курс

кафедра неорганической и аналитической химии,

химико-технологический факультет

ТвГУ, Тверь, Россия

e0009779@yandex.ru

д. х. н., проф. Никольский В. М.

Основной причиной повышенного содержания нитрит-ионов в воде является существование источников промышленного и сельскохозяйственного загрязнения. Загрязнение питьевых вод, соков, вин и других жидкостей нитрит-ионами в результате неправильного использования азотных удобрений оказывает вредное влияние на человеческий организм, т.к. под воздействием ферментов нитрит-ионы в живом организме образуют высококанцерогенные нитрозоамины, а взаимодействие нитрит-ионов с гемоглобином крови обуславливает такую токсичность, которая приводит к заболеванию цианозом, поэтому удалению нитрит-ионов из воды уделяется повышенное внимание.

Одним из эффективных и современных способов удаления нитрит-ионов из сточных вод является окисление их гипохлоритами, однако, этот

метод имеет серьезный недостаток, заключающийся в том, что со временем рабочие растворы гипохлорита натрия разлагаются и теряют свою активность. Эти рабочие растворы приходится хранить в защищенных от света специальных емкостях, оборудованных воздушниками для сброса выделяющегося кислорода. Кроме этого, гипохлорит натрия может образовывать устойчивые к биохимическому окислению токсичные хлорпроизводные, что является ограничением к его применению.

В качестве альтернативного процессу обработки воды гипохлоритом натрия применяется процесс обезвреживания нитрит-содержащих сточных вод пероксидом водорода. Недостаток способа очистки воды от нитрит-ионов с помощью перекиси водорода тот же, что и способа с использованием гипохлорида. Перекись водорода склонна к быстрому саморазложению.

Указанные недостатки методов очистки воды от нитрит-ионов с помощью гипохлорита натрия или перекиси водорода отсутствуют в способе электрохимической очистки воды от нитрит-ионов, рассмотренном Г. Дука с сотрудниками.

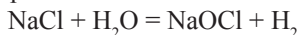
По этому способу вода обрабатывается в электрохимической ячейке с нерастворимым анодом в течение 3—10 минут для восстановления нитрит-ионов. После такой обработки вода не содержит продуктов восстановления нитрит-ионов, а концентрация самих нитрит-ионов уменьшалась до требований ПДК.

Зависимость концентрации нитрит-ионов при обработке природной воды в электрохимической ячейке с нерастворимым анодом. Концентрация $C(\text{NO}_3^-) = 45$ мг/л; $C(\text{NO}_2^-) = 41$ мг/л; $\text{pH} = 7,8$; $I = 1,2$ А.

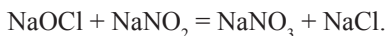
№	t, мин.	C (NO_3^-), мг/л	C (NO_2^-), мг/л	ΔC (NO_2^-), мг/л	Уменьшение C (NO_2^-), %
Исходная	0	45,0	41,0		
1	3	45,0	13,2	27,8	67,8
2	5	45,8	2,4	38,6	94,1
3	7	46,8	0,5	40,5	98,8
4	8	47,0	0,2	40,8	99,5
5	9	47,2	0,1	40,9	99,8
6	10	47,7	0	41,0	100

Недостатком рассмотренного метода является тот факт, что наряду с нерастворимым анодом (угольный электрод) используется растворимый металлический катод (Fe, Al или Mg), который в данном случае является расходным материалом.

Мы предлагаем инновационную технологию очистки воды от нитрит-ионов для всех заинтересованных организаций как Тверской области, так и других регионов, которая заключается в окислении нитрит-ионов гипохлоритом натрия с непосредственным его получением в емкостях с очищаемой водой путем электролиза раствора поваренной соли с образованием активного гипохлорита натрия



Свежеполученный NaOCl сразу же окисляет нитрит-ионы с регенерацией поваренной соли:



Таким образом, удастся удалить из сточных вод нитрит-ионы практически без затрат расходных материалов (NaCl).

Все рассмотренные методы очистки сточных вод от нитрит-ионов не выдерживают конкуренции с предлагаемым нами методом ни по затратам материалов, ни по технике безопасности.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАВ В СОСТОЯНИИ КРИТИЧЕСКОЙ МИКРО- И НАНОЭМУЛЬСИИ

Москвина Е. Н., Кольчевская И. В.

аспиранты, 1 год обучения
кафедра многофазных систем, физический факультет
ТюмГУ, г. Тюмень, Россия
enm1281@mail.ru
д. ф.-м. н., проф. Семихина Л. П.

Наибольший интерес представляет изучение растворов ПАВ в состоянии критической эмульсии, характеризующейся уникальными свойствами, изучение которых важно как с фундаментальной так и с практической точек зрения. Нами были проведены исследования на примере нефтепромысловых реагентов — деэмульгаторов (применяемых для разрушения водонефтяных эмульсий) и ингибиторов коррозии (используемых для предотвращения коррозионного разрушения металлов).

Нефтепромысловые реагенты применяются только в виде жидкой товарной формы, представляющей их 30% — 65% раствор в том или ином растворителе. Принято считать, что эффективность товарных форм реагентов определяется химическим строением их компонент, поэтому данные о возможной связи эффективности деэмульгаторов и ингибиторов коррозии с составом их товарной формы практически отсутствуют.

В работе впервые предлагается оптимизировать состав товарных форм реагентов с целью повышения их эффективности на наноуровне оптически-ми и микроскопическими экспериментальными методами.

Показано, что реагенты на спиртовом растворителе, который используются для приготовления большинства реагентов, находятся в своих водных растворах преимущественно в виде истинных молекулярных растворов. По мере снижения содержания спирта в бинарном растворителе (состоящего из смеси спирта и углеводорода) товарной формы исследуемых реагентов, снижается и их растворимость в воде. В результате растворы из истинно молекулярных переходят сначала в состояние критических наноэмульсий с размерами частиц менее 100 нм, а затем и в состояние макроэмульсий. О переходе в состояние критической эмульсии товарных форм реагентов в водной и/или углеводородной среде можно судить по величине оптической плотности D их водных растворов. Поэтому по резкому увеличению оптической плотности можно регистрировать наличие синергетического эффекта в смеси, состоящей из нескольких реагентов. Пример сильного синергетического эффекта между выбранным деэмульгатором и ингибитором коррозии приведён на рисунке. Причём точке «А» на рисунке соответствует оптимальный состав композиционного ингибитора коррозии. Разработанный композиционный реагент снижал скорость коррозии примерно в три раза эффективнее, чем лучший исследованный нами ингибитор с оптимизированным составом его растворителя, и образовывал самую прочную адсорбционную плёнку на поверхности металла.

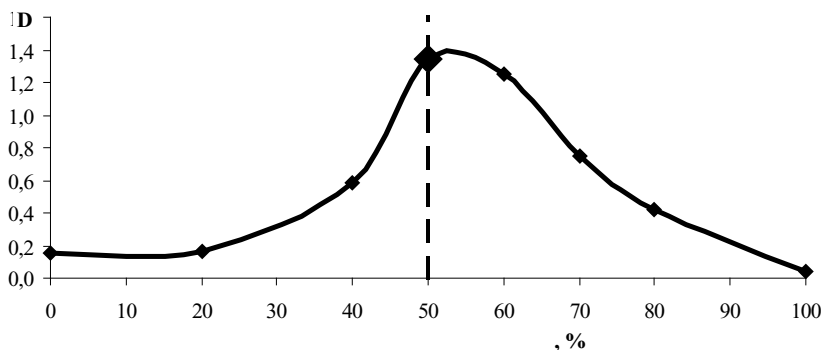


Рис. 1. Регистрация эффекта синергизма в смесях товарных форм деэмульгатора и ингибитора по оптической плотности водных растворов полученных смесей.

Обосновано, что повышение эффективности деэмульгаторов в состоянии критической эмульсии достигается благодаря реализации дополнительного высокоэффективного наномеханизма деэмульгирования, обусловленного экстракцией содержащихся в нефти молекул природных эмульгаторов жидкокристаллическими наночастицами деэмульгатора. Особенностью этого механизма является противоположный знак изменения межфазного натяжения нефтяных растворов реагентов на границе с водой по сравнению с общеизвестным, адсорбционным (Ребиндеровским) механизмом деэмульгирующего действия, что указывает на принципиальное, качественное, а не количественное их отличие. Эффект от наномеханизма столь значителен, что позволяеткратно снижать дозировку деэмульгатора при подготовке нефти, существенно повышая при этом также качество отделяемой от водонефтяных эмульсий подтоварной воды и снижая в результате риск загрязнения окружающей среды углеводородами.

Данная работа открывает возможности для создания новых высокоэффективных композиционных реагентов только лишь за счёт чёткой оптимизации состава товарных форм ПАВ.

Выражаем искреннюю благодарность д. ф.-м. н., проф. Семихиной Л. П.

ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ БЕНЗ-МЕБИУС-ТРИПТАНА d_2

Нилов Д. Ю.

аспирант

кафедра физической химии, химико-технологический факультет

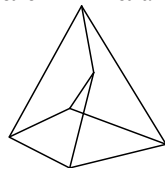
ТвГУ, Тверь, Россия

smolyakov@inbox.ru

д. х. н., проф. Смоляков В. М.

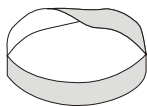
Обсуждаются изомеры замещения бенз-мебиус-триптана (БМТ, C_6H_6) D_2 . Дан вывод изомеров на основе теоремы Пойа. Установлена формула симметрии $Z-D_2$ БМТ, производящая функция для определения числа хиральных изомеров замещения в семействах $\rho(m)$ и в зависимости от числа $m=6$ мест возможного замещения (табл. 1), составлен гомологический ряд 23 X-замещенных ($X=CH_3, F, \dots$) БМТ (табл. 2) и ряд всех 30 XY-замещенных семейства h^3x^2y (табл. 1 и 3).

БМТ — непланарный граф (рис. 1) (мебиусова лестница с 6 вершинами, гомеоморфна $K_{3,3}$), являющийся



.1.

Рис. 1. Молекула БМТ



2.
Рис.2. Лента
Мёбиуса.

неплоским в результате укладки. Существуют два типа полос Мёбиуса (рис. 2) в зависимости от направления закручивания: правые и левые (топологически они, однако, неразличимы). Операции симметрии БМТ группы D_2 (E , $3 C_2$) индуцируют на множестве мест возможного замещения БМТ подстановки, записываемые в виде циклов через символы f_l^α , где α — число циклов, а l — длина: $E = f_1^1$, $C_2 = f_1^2 f_2^2$, $2 C_2 = f_2^3$. Сумма всех f_l^α , деленная на порядок группы, дает циклово-ый индекс группы или формулу симметрии

$$Z-D_2 (\text{БМТ}) = 1/4 (f_1^6 + 2f_2^3 + f_1^2 f_2^2). \quad (1)$$

Используя в выражении (1) согласно Пойа замены вида $f_l^\alpha = (h^\alpha + x^\alpha + y^\alpha + z^\alpha + \dots)$, получим производящую функцию числа изомеров $\Phi (D_2)$ (БМТ) $= 1/4 \{ (h+x+y+z\dots)^6 +$

$$+ 2 (h^2+x^2+ y^2+z^2 + \dots)^3 + (h+x+y+z)^2 + \dots \} (h^2 + x^2 + y^2 + z^2)^2 \}. \quad (2)$$

Коэффициент при $h^k x^l y^m \dots$ (после приведения подобных) в (2) равен числу изомеров замещенного бенз-мебиус-триптана вида $C_6 H_k Y_l Z_m \dots$.

Найдено, что замещенные бенз-мебиус-триптана (БМТ) распадаются на 11 семейств (по количеству разбиений числа 6 на положительные целые части): h^6 , $h^3 x^1$, $h^4 x^2$, $h^4 x y$, $h^3 x^3$, $h^3 x^2 y$, $h^3 x y z$, $h^2 x^2 y^2$, $h^2 x^2 y z$, $h^2 x y z u$, $h x y z u v$, содержащих соответственно 1, 2, 6, 8, 6, 16, 30, 27, 46, 90, 180 изомеров, среди которых все изомеры хиральны, т.е. имеют антипод. Так, например, число изомеров замещения БМТ $C_6 H_k X_l Y_m Z_n$ для семейства $h^3 x y z$, (коэффициент при $h^3 x y z$) будет: $(1/4) (6!/3!/1!/1!/1!) = 30$ (см. табл. 1).

Таблица 1

Количество изомеров X-, XY- и XYZ-замещенных молекулы D_2 бенз-мебиус-триптана $C_6 H_6$ в зависимости от числа m мест замещения

Типы зам.	m=0	m=1	m=2	m=3	m=4	m=5	m=6	Всего
X	0	2	6	6	6	2	1	23
XY	0	0	8	32	59	48	22	169
XYZ	0	0	0	30	138	228	147	543

Таблица 2

Результаты перечисления по (1), (2) X-замещенных молекулы D_2 бенз-мебиус-триптана $C_6 H_6$

Молекула	Молекула	Молекула	Молекула
1- $C_6 H_5 X$	1,6- $C_6 H_4 X_2$	1,4,6- $C_6 H_3 X_3$	1,3,5,6- $C_6 H_2 X_4$
5- $C_6 H_5 X$	5,6- $C_6 H_4 X_2$	1,5,6- $C_6 H_3 X_3$	1,4,5,6- $C_6 H_2 X_4$

Молекула	Молекула	Молекула	Молекула
$1,2-C_6H_4X_2$	$1,2,3-C_6H_3X_3$	$1,2,3,4-C_6H_2X_4$	$1,2,3,4,5-C_6HX_5$
$1,3-C_6H_4X_2$	$1,2,5-C_6H_3X_3$	$1,2,3,5-C_6H_2X_4$	$1,2,3,5,6-C_6HX_5$
$1,4-C_6H_4X_2$	$1,3,5-C_6H_3X_3$	$1,2,3,6-C_6H_2X_4$	C_6X_6
$1,5-C_6H_4X_2$	$1,4,5-C_6H_3X_3$	$1,2,5,6-C_6H_2X_4$	

Таблица 3

Число изомеров XY-замещенных в семействе h^3x^2y молекулы D_2 бенз-мебиус-триптана C_6H_6 по (1) и (2)

№	Молекула	№	Молекула	№	Молекула
1	$1-Y-2,3-X_2-C_6H_3$	12	$1,3-X_2-5-Y-C_6H_3$	23	$1,3-Y_2-5-X-C_6H_3$
2	$1-Y-2,4-X_2-C_6H_3$	13	$1,4-X_2-5-Y-C_6H_3$	24	$1,5-Y_2-3-X-C_6H_3$
3	$1-Y-2,5-X_2-C_6H_3$	14	$1,4-X_2-6-Y-C_6H_3$	25	$1,6-Y_2-3-X-C_6H_3$
4	$1-Y-2,6-X_2-C_6H_3$	15	$1,6-X_2-5-Y-C_6H_3$	26	$1,4-Y_2-5-X-C_6H_3$
5	$1-Y-3,4-X_2-C_6H_3$	16	$1,5-X_2-6-Y-C_6H_3$	27	$1,4-Y_2-6-X-C_6H_3$
6	$1-Y-3,5-X_2-C_6H_3$	17	$1,2-Y_2-3-X-C_6H_3$	28	$1,5-Y_2-4-X-C_6H_3$
7	$1-Y-3,6-X_2-C_6H_3$	18	$1,2-Y_2-5-X-C_6H_3$	29	$1,6-Y_2-4-X-C_6H_3$
8	$1-Y-4,5-X_2-C_6H_3$	19	$1,3-Y_2-2-X-C_6H_3$	30	$1,5-Y_2-6-X-C_6H_3$
9	$1-Y-4,6-X_2-C_6H_3$	20	$1,4-Y_2-2-X-C_6H_3$	31	$1,6-Y_2-5-X-C_6H_3$
10	$1-Y-5,6-X_2-C_6H_3$	21	$1,5-Y_2-2-X-C_6H_3$	32	$1-X-5,6-Y_2-C_6H_3$
11	$1,2-X_2-5-Y-C_6H_3$	22	$1,6-Y_2-2-X-C_6H_3$		

Результаты перечисления важны при формировании файлов гомологических рядов химических структур и построении математических моделей прогнозирования их свойств [1].

Литература:

- [1] V.M. Smolyakov, D.V. Sokolov, D.Yu. Nilov, V.V. Grebeshkov and D.M. Fedin. Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems — II, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security 2, #Springer Science+Business Media B. V. 2011. P. 347—372.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы. Гос. контракт П304 от 06.05.2010 г.

ЁМКОСТНЫЙ НАКОПИТЕЛЬ ЭНЕРГИИ НА АВТОМОБИЛЕ

Новожилов Е. П., Михайлов Е. Д.

аспирант, студент, 4 курс
кафедра «Химии», физико-технический факультет СГТУ
кафедра «ТЭС», энергетического факультета СГТУ
Саратов, Россия
nowogilowep2008@rambler.ru
д. х. н., проф. Михайлова А. М.

Современные энергоемкие электрические и электронные системы выдвигают жесткие требования к источникам питания. Разнообразное оборудование — от цифровых камер и портативных электронных устройств до электрических трансмиссий «гибридных» автобусов, грузовиков, легковых автомобилей и электростанций — нуждается как в аккумулировании, так и в подаче необходимой энергии. Современный разработчик может решить эту задачу двумя способами: использовать аккумулятор (или источник питания), способный обеспечить большой импульс тока, или присоединить параллельно менее мощной батарее суперконденсатор (конденсатор на двойном электрическом слое (ДЭС)) («гибридное» решение).

Конденсатор на ДЭС представляет собой вторичный источник тока, объединяющий в едином приборе свойства аккумулятора и электролитического конденсатора. В частности, обладая плотностью запасаемой энергии, близкой к аккумуляторам, суперконденсатор (СК) в тоже время имеет электрические свойства (закономерности изменения емкости при последовательном соединении, симметричные токи заряда и разряда, возможность изменения рабочего напряжения в широком диапазоне, возможность глубокого разряда, большое количество циклов заряда и разряда), характерные для электролитических конденсаторов. В связи с тем, что толщина ДЭС (то есть расстояние между «обкладками» конденсатора) очень мала, СК имеют большие ёмкости по сравнению с обычными конденсаторами того же размера. К тому же, использование ДЭС вместо обычного диэлектрика позволяет намного увеличить площадь поверхности электрода (например, путём использования пористых материалов, таких, как нанографит или вспененные металлы). Типичная ёмкость СК — несколько фарад, при номинальном напряжении 2—5 вольт. В настоящее время в качестве резервных источников при времени резерва от нескольких секунд до 1—2 мин. могут использоваться конденсаторы очень большой емкости. Их ресурс составляет 500 тыс. циклов заряд-разряд. В конденсаторах нет движущихся частей и химических реакций, они не требуют обслуживания и контрольных раз-

рядов, диапазон рабочих температур от -40 до $+65$ °С, они имеют малую величину времени заряда — разряда и Малый ток утечки на единицу накопленного заряда.

СК на автомобиле применяется в различных случаях: 1. Как «страховка» основного источника питания (как правило АКБ) на случай падения её напряжения; 2. Для запуска двигателя и сокращения тем самым нагрузки АКБ; 3. В системах гибридных автомобилей, в которых для управления генератором используется двигатель внутреннего сгорания, а автомобиль приводится в движение с помощью электрического двигателя (или двигателей).

Мы предлагаем СК на твердом полимерном электролите (ТПЭ), который состоит, из двух электродов с токосъемами, и ТПЭ из полимерной связующей основы — акрилаты, и ионопроводящих солей в различных концентрациях, с проводимостью по катионам и протонам. Варьируя толщиной «мембраны» и материалами электродов можно получать СК с различными электрическими и физическими параметрами. На рис. 1 представлена схема СК.

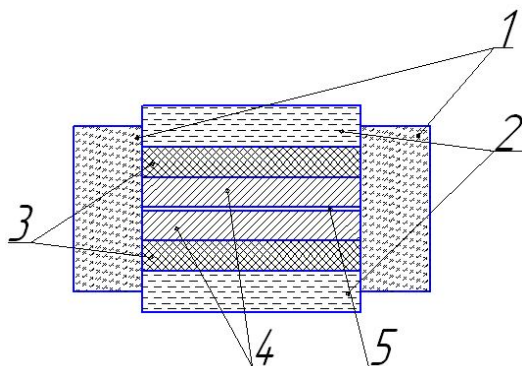


Рис. 1 Схема СК где: 1. Корпус ячейки (оргстекло); 2. ТПЭ; 3. Распределенный электрод; 4. Токоотвод (ВТ 1—0); 5. Прокладка (сепаратор).

Применение СК в автомобиле позволяет: 1. Сократить потребление топлива более чем на 50%; 2. Снизить уровень загрязнения окружающей среды выбрасываемыми частицами на 90% и выхлопами оксида азота на 50%; 3. Гарантировать запуск ДВС при отрицательных температурах до -50 °С (что особенно важно для районов крайнего севера и Сибири); 4. Повысить срок службы системы запуска ДВС в 2—3 раза; 5. Эксплуатировать старую, неисправную или глубоко разряженную батарею; 6. Уменьшить объем батарейного ящика и снизить вес аккумуляторной батареи.

ДОМИНИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОЦЕПНОЙ ПОЛИКИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПОИАНИЛИНА И СМЕСЕЙ ПОЛИКИСЛОТ

Омельченко О. Д.

студент, 6 курс

кафедра «Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С. С. Медведева», факультет «Биотехнологии и органического синтеза»

МГАТХТ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия

olgaomelchenk@yandex.ru

д. х. н. Тверской В. А., к. х. н. Грибкова О. Л.

Окислительная матричная полимеризация анилина в присутствии полимерных кислот различного строения приводит к образованию растворимого в воде интерполимерного комплекса полианилина (ПАНИ) и поликислоты. Предыдущие исследования процесса полимеризации анилина в присутствии гибко- и жесткоцепных полимерных кислот показали, что свойства образующегося комплекса ПАНИ напрямую зависят от структуры поликислоты и степени её гибкости [[1, [2]. В связи с этим в настоящей работе исследован процесс матричного химического синтеза ПАНИ в присутствии индивидуальных полимерных сульфокислот с различной гибкостью макромолекулы и их смесей: гибкоцепной поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты) (ПАМПСК) и жесткоцепного поли-*n*, *n*'-(2,2'-дисульфокислота) дифенилентерефталамида (тере-ПАСК). Были изучены оптические, электрические, спектроскопические свойства образующихся комплексов ПАНИ и их морфология. Характер изменения электронных спектров поглощения при полимеризации анилина в присутствии смесей ПАМПСК и тере-ПАСК (от 3:1 до 1:6 г-экв./г-экв.), а также спектральные и спектроскопические свойства полученных интерполимерных комплексов ПАНИ указывают на доминирующее влияние жесткоцепной поликислоты на процесс формирования комплексов ПАНИ и их свойства даже при использовании смеси с преобладающим содержанием гибкоцепной поликислоты (рис.).

Доминирующее влияние тере-ПАСК отражается на продолжительности индукционного периода полимеризации, которая отклоняется от аддитивной кривой в зависимости от соотношений поликислот в смеси. Электронные спектры растворов ПАНИ после окончания полимеризации не аддитивны спектрам растворов, полученных смешиванием комплексов ПАНИ, синтезированных в присутствии индивидуальных поликислот. Вероятной причиной различий кинетики полимеризации анилина в растворах индивидуальных поликислот и их смесей, а также свойств образующихся комплексов ПАНИ

является межмолекулярное взаимодействие этих поликислот в смеси, наличие которого было подтверждено вискозиметрическими исследованиями.

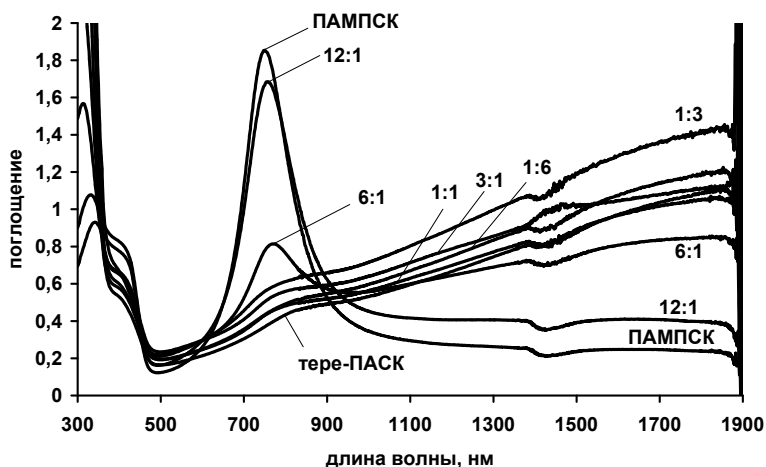


Рис. Спектры оптического поглощения растворов ПАНИ после окончания полимеризации. Обозначения на кривых указывают используемую матрицу или соотношение ПAMПСК/тере-ПАСК (г-экв./г-экв.).

Кроме того, наблюдается корреляция между проводимостью и морфологией пленок комплексов ПАНИ со смесями поликислот (от 6:1 до 1:6 г-экв./г-экв.), которые отличаются от таковых для индивидуальных комплексов ПАНИ с ПAMПСК и ПАНИ с тере-ПАСК.

Таким образом, проведение полимеризации анилина в присутствии смесей ПAMПСК и тере-ПАСК приводит к образованию интерполимерного комплекса ПАНИ и смеси поликислот, по свойствам схожего с комплексом ПАНИ с жесткоцепной поликислотой.

Литература:

- [1] Гусева М. А., Исакова А. А., Грибкова О. Л. и др. Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 49 (1), 9—17 (2007).
- [2] Разова А. Б., Грибкова О. Л., Некрасов А. А. и др. Физикохимия поверхности и защита материалов. 46 (5), 1—6 (2010).

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСИ «БУТАНОЛ-ВОДА» В ПРОЦЕССЕ ПЕРВАПОРАЦИИ

Ошин Е. С.

студент, 6 курс

кафедра химической термодинамики и кинетики, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

evg2304@mail.ru

к. х. н., асс. Пенькова А. В.

Ухудшение экологической обстановки в результате загрязнения окружающей среды продуктами сгорания топлива, а также истощение невозобновляемых энергоресурсов определяет необходимость разработки альтернативных видов топлива — биотоплива — из возобновляемых источников. Основным компонентом биотоплива может стать бутанол-1, получаемый биотехнологическим методом из сахара в процессе **АВЕ ферментации**. В настоящее время присадкой к бензину служит этанол. Бутанол-1 по сравнению с этанолом обладает рядом преимуществ: смешение с бензином в любых концентрациях, отсутствие необходимости модификации двигателей, более низкое давление пара, негигроскопичность, меньшие коррозионные разрушения, более высокое энергосодержание. Важным и открытым остаётся вопрос выбора метода извлечения бутанола-1 из водно-спиртовой смеси. Одним из наиболее перспективных методов его извлечения является первапорация.

. Цель научного исследования заключается в изучении влияния таких факторов, как перемешивание, наклон ячейки, увеличение температуры, изменение объема питающей смеси на процесс разделения водно-спиртовой смеси на композиционной мембране МДК-0 с селективным слоем на основе полидиметилсилоксана, нанесённым на ультрафильтрационную подложку МФФК-0 (сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена). В работе исследовалось разделение смеси «вода — бутанол» в широком концентрационном диапазоне при различных условиях.

Было показано, что изменение транспортных свойств для гомогенной области и области расслаивающихся растворов смеси бутанол-вода происходит по-разному. Небольшое изменение физико-химических и гидродинамических параметров процесса существенно отражается на величине селективности и проницаемости композиционных мембран.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00812).

О ГАЛОГЕНИДНЫХ ДОБАВКАХ В СИЛИКАТНЫЕ СТЁКЛА

Панкратова Н. М.

аспирант, 1 курс

кафедра физической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

nadja.pan@gmail.com

к. х. н., доцент Киприанов А. А.

Большой интерес к добавкам галогенов в стеклообразующую массу при синтезе связан, прежде всего, с их способностью выступать в качестве плавней: введение хлора и фтора при синтезе ведёт к уменьшению высокотемпературной вязкости, и, следовательно, уменьшению температуры процесса. Кроме того, показано, что изменение анионной составляющей силикатного расплава за счет введения галогенов сопровождается заметным изменением свойств получаемых материалов.

Основная проблема, возникающая при синтезе галогенсодержащих стёкол, — улетучивание галогена из расплава, поэтому роль галогенов в формировании структуры стекла представляет собой большой интерес с точки зрения предсказания получаемых при синтезе составов. Вместе с тем, механизмы встраивания галогена в стекло остаются не вполне изученными.

Систематические исследования свойств галогенсодержащих щелочносиликатных стёкол, проводимые в лаборатории электрохимии стекла СПбГУ, позволили сделать важные заключения о закономерностях усвоения галогенов силикатной матрицей, а также предложить математическую модель для оценки количеств усваиваемого стеклом галогена. Модель подтверждена исследованиями свойств натриево-и калиевосиликатных стёкол.

В задачи настоящей работы входила, в частности, проверка этой расчётной модели на примере бинарных литиевосиликатных стёкол с добавками хлора. Выбор именно литиевых стёкол связан, прежде всего, с их хорошими электродными характеристиками. Однако, хорошо известно, что высоко-селективные рН-метрические литиевосиликатные стекла вынужденно являются многощелочными: уменьшение содержания основного модификатора ведет к развитию ликвационных процессов. Вместе с тем, малощелочные гомогенные стеклообразные литиевосиликатные системы, несомненно, должны обладать заметными положительными свойствами, в частности, повышенной химической устойчивостью. Именно попытка получения гомогенных малощелочных оксигалогенидных литиевосиликатных стекол и предпринята в рамках данного исследования.

В качестве объекта выбрана серия литиевосиликатных стёкол с добавками хлорида и различным содержанием щелочного компонента по синтезу. Добавки хлорида рассчитывали на основании предложенной ранее модели, так, чтобы конечный состав каждого синтезированного стекла имел малое определенное (18 мол. %) содержание щелочного компонента.

В докладе представлены результаты химического анализа синтезированных стёкол, подтвердившие разработанную модель. Показано, что последняя может быть использована и для объяснения ликвационных процессов. Потенциометрические характеристики электродов из синтезированных стёкол использованы для выявления роли оксихлоридных ионогенных групп в формировании водородной функции.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $YBaCo_2O_{5+\delta}$

Подзорова А. С.

магистр, 2 года обучения

кафедра физической химии, химический факультет,

УрГУ им. А. М. Горького, г. Екатеринбург, Россия

anastasiyapodzorova@yandex.ru

к. х. н., доцент Аксенова Т. В.

Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и физико-химических свойств частично замещенных по В-подрешетке кобальтитов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ ($Me = Fe, Ni, Cu$).

Образцы для исследования получали по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1273—1373 К на воздухе, с последующим медленным охлаждением оксидов до комнатной температуры со скоростью 1.5 К/мин. Фазовый состав контролировали рентгенографически. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили методом Ритвелда.

По результатам РФА установлено, что недопированный кобальтит $YBaCo_2O_{5+\delta}$, медленно охлажденный с 1273 К до комнатной температуры на воздухе, был однофазным. Дифрактограмма $YBaCo_2O_{5+\delta}$ была проиндексирована в тетрагональной ячейке $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ (пр. гр. $P4/mmm$), с параметрами: $a = b = 11.616 \text{ \AA}$, $c = 7.494 \text{ \AA}$. Для изучения влияния температуры на кристаллическую структуру кобальтита $YBaCo_2O_{5+\delta}$ рентгенографические исследования были проведены в температурном интервале $298 \leq T, K \leq 1073$ на воздухе. Согласно рентгенографическим данным in situ

при всех исследованных температурах $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке $3 a_p \times 3 a_p \times 2 a_p$ (пр. гр. P4/mmm). С ростом температуры происходит монотонное увеличение параметров a , c и объема элементарной ячейки.

Частичное замещение кобальта в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ на другой 3d-металл приводит к образованию твердых растворов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Однофазные железо-замещенные оксиды $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ образуются в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.7$; область гомогенности кобальтитов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ простирается до $x=0.6$; а при введении никеля в позицию кобальта образуется единственный сложный оксид состава $\text{YBaCo}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$. Подобно крайнему члену ряда $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, твердые растворы $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) имеют тетрагональную структуру (пр. гр. P4/mmm). При введении 3d-металла в подрешетку кобальта в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема ячеек твердых растворов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$. В таблице 1 представлен фазовый состав образцов, находящихся за пределами областей гомогенности. В качестве основной примесной фазы на рентгенограммах образцов зафиксированы рефлексы $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$.

Таблица 1

Фазовый состав оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}$)

Me	x	Фазовый состав
Fe	$0.7 < x \leq 0.8$	$\text{YBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Ba}_{1-z}\text{Y}_z\text{FeO}_3$, YFeO_3 , $\text{BaCoO}_{3-\delta}$
	$0.8 < x \leq 1.0$	$\text{Ba}_{1-z}\text{Y}_z\text{FeO}_3$, YFeO_3 , $\text{BaCoO}_{3-\delta}$
Cu	$0.8 \leq x \leq 1.0$	$\text{YBaCo}_{1.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Y}_2\text{BaCuO}_{5+\delta}$
Ni	$0.2 \leq x \leq 0.6$	$\text{YBaCo}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$, Y_2O_3 , NiO
	$0.8 \leq x \leq 1.0$	$\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$, Y_2O_3 , NiO

Для нахождения области гомогенности оксидов $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ по стандартной керамической технологии были синтезированы образцы в интервале составов $0.0 \leq y \leq 0.6$. Дифрактограммы однофазных твердых растворов $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.1 \leq y \leq 0.4$ были проиндексированы в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. Pm3m). Показано, что увеличение содержания РЗЭ в $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ приводит к монотонному увеличению параметров и объема ячеек, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Измерения относительного расширения керамических образцов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ с ростом температуры на воздухе были проведены на dilatометре DIL 402 C со скоростью нагрева-охлаждения 5 К/мин. Величины средних коэффициентов термического расширения (КТР) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Средние значения КТР для $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$)

состав	$\Delta T, \text{K}$	$\text{КТР} \times 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	298—1273	13.8
$\text{YBaCo}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$	298—1273	15.1
$\text{YBaCo}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$	298—1273	17.3

Исследована химическая совместимость оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$ и $x = 0; 0.4$) с материалом электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$) при $1073 \leq T, K \leq 1373$ и $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм. Показано, что железо-замещенный кобальтит в указанных условиях не взаимодействует с оксидом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$, тогда как при 1373 К основным продуктом взаимодействия $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{YBaCo}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ с $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ является $\text{BaCoO}_{3-\delta}$. При контакте оксидов с $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$ уже при 1173 К на воздухе происходит образование цирконата бария BaZrO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ, ВЯЗКОСТИ, ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСОЛАНОВ

Подсекина Е. П.

студент, 4 курс

кафедра физической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

EPodsekina@yandex.ru

к. х. н. Сафонова Е. А.

Разработка новых видов биотоплива является важной прикладной задачей по сокращению потребления нефти. В случае добавки этанола (до нескольких мольных %) в присутствие следовых количеств воды углеводородные смеси характеризуются фазовой нестабильностью. Для расширения области гомогенности используют различные добавки, в том числе производные 1,3-диоксолана [1].

Исследование многокомпонентной системы углеводород-вода-этанол-диоксолан предполагает наличие данных о физико-химических свойствах ее бинарных составляющих.

В работе исследованы водные растворы 1,3-диоксолана (1,3-ДО) (рис. 1 а) и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (ДМДМ) (рис. 1 б). Исследуемые вещества полностью смешиваются с водой при температурах 15—35°C. Литературные данные о растворимости 2,2-диметил-1,3-диоксолана (ДМД) в воде при 18°C свидетельствуют о наличии широкой области гетерогенности в интервале концентраций от 25,6 до 96,5 масс. % [2]. В разбавленных водных растворах ДМД возможен гидролиз, который усиливается в кислой среде [3]. Это является предметом дальнейшего изучения.



Рис. 1. Структурные формулы 1,3-диоксолана и ДМДМ.

Измерения физико-химических характеристик: плотности, вязкости, показателя преломления и электропроводности — проводили для водных растворов в интервале мольных долей 1,3-ДО и ДМДМ от 0 до 0.2 при температурах 17°C, 25°C, 35°C.

Для определения плотности использовали U-образный стеклянный пикнометр. Калибровку осуществляли по табличным данным для дистиллированной воды. Кинематическая вязкость растворов измерена с помощью стеклянных капиллярных вискозиметров Уббелоде (типа ВПЖ-1) с подходящим диаметром капилляра. Данные о показателе преломления n_D получены на рефрактометре ИРФ-454 Б. Для определения удельной электропроводности растворов был использован кондуктометр РР-50 фирмы “Sartorius” с ячейкой РУ-С02.

С использованием полученных данных о плотностях растворов рассчитаны избыточные объемы V^E (рис. 2 а):

$$V^E = \sum_{i=1}^N x_i M_i \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right),$$

где N — число компонентов i , x_i — мольная доля, M_i — молекулярная масса, ρ_i — плотность, ρ — плотность смеси [4].

Энергия Гиббса активации потока ΔG_a рассчитана по данным о вязкости растворов при разных температурах [5] (рис. 2 б).

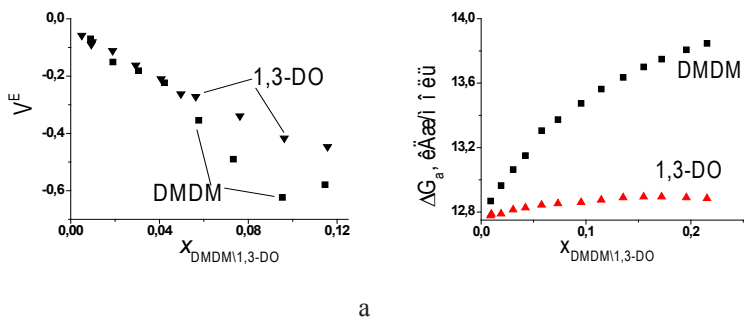


Рис. 2. Избыточные объемы V^E (а) и энергии активации потока ΔG_a (б) в зависимости от мольной доли 1,3-ДО и ДМДМ при 25°C.

Результаты свидетельствуют о наличии специфических взаимодействий в системах ДМДМ-вода и 1,3-диоксолан-вода.

Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (грант 12.37.127.201) и РФФИ (проект 10-03-00419-а).

Литература:

- [1] С. Д. Варфоломеев, *Chemical J.*, 08, 36—39 (2009)
- [2] А. Л. Балашов и др. *Жур. прикл. химии*, вып. 10, 569—572 (1988)
- [3] R. Leutner, *Monatsh. Chem.*, 60, 317—352 (1932)
- [4] Hsu Chen Ku, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 131—136 (2009)
- [5] Р. Рид и др. *Свойства газов и жидкостей Л.*, Химия, с. 379 (1982)

ОСОБЕННОСТИ АДсорбции ОРГанических КРАСИТЕЛЕЙ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПОЛИТИТАНАТАМИ КАЛИЯ

Поляков С. Н.

студент, 2 курс

кафедра технической кибернетики и информатики,
факультет электронной техники и приборостроения

СГТУ, Саратов, Россия

kerk_velhaum@mail.ru

к. х. н. Смирнова О. А.

Загрязнение водоемов сточными водами, содержащими органические красители, представляет собой серьезную проблему. До 20% синтетических органических красителей, производимых в мире — теряются в процессе

окраски волокон и тканей. При этом разложение органических красителей под действием природных факторов (солнечная радиация, температурные воздействия) часто сопровождается образованием токсичных соединений, опасных для здоровья людей и животных. В связи с этим, очистка сточных вод красильных производств, с целью предотвращения загрязнения водоемов, представляет собой важную экологическую задачу.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности применения синтетического производного оксида титана, известного под названием полититанат калия, представляющего собой полупроводник с более узкой шириной запрещенной зоны, по сравнению с оксидом титана ($\sim 2,3$ эВ, против ~ 3 эВ у TiO_2) и, следовательно, потенциально более активного в видимой области спектра.

В качестве адсорбента использовали полититанат калия химической формулы $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$.

В качестве модельного органического красителя использовали индигоидный органический краситель.

Для анализа результатов исследований использовали следующую двухэтапную модель механизма удаления красителя из водного раствора.

1. Адсорбция молекул красителя на полититанате калия.
2. Фотораспад адсорбированных молекул красителя за счет поглощения солнечного излучения и протекания фотокаталитической реакции.

Полученные результаты показывают, что интенсивно окрашенный после адсорбции красителя полититанат калия в течение 4 часов полностью теряет свою окраску, при этом процесс обесцвечивания сопровождается выделением пузырьков газа, свидетельствующим о распаде молекул красителя.

Можно предложить следующую обобщенную схему механизма процесса фотоокисления органических красителей адсорбированных полититанатом калия (ПТК):

- 1) Краситель + ПТК = Краситель_{адс}
- 2) Краситель_{адс} + $h\nu$ = Краситель (+)_{адс} + ПТК (e)
- 3) ПТК (e) + O_2 = ПТК + O_2^- _{адс}
- 4) O_2^- _{адс} + Краситель (+)_{адс} = CO_2 + H_2O + NO_2

На первом этапе протекает адсорбция красителя на поверхности полититаната калия, затем — адсорбированная молекула (Краситель_{адс}) поглощает квант солнечного излучения, превращаясь в свою адсорбированную катионную форму (Краситель (+)_{адс}) с переводом высвободившегося электрона в зону проводимости полититаната калия (ПТК (e)). Далее происходит адсорбция растворенного в воде кислорода на поверхности частиц политита-

ната калия, сопровождающаяся, за счет взаимодействием с ранее образовавшимся в структуре ПТК электроном, переводом молекулярного кислорода в форму адсорбированного пероксид иона ($O_{2\text{ адс}}^-$), который, в свою очередь, взаимодействуя с адсорбированной катионной формой красителя приводит к его поэтапному окислению, вплоть до углекислого газа, воды и, в случае индигоидного красителя, некоторого количества оксида азота.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ

Потарикина К. С.

аспирант, 1 курс

кафедра коллоидной химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

ksy_po@mail.ru

д. х.н., профессор Усыряев О. Г.

С целью установления влияния природы противоионов поверхностно-активных веществ (ПАВ) на мицеллообразование и на свойства мицелл методом потенциометрии с использованием ионоселективных электродов изучены растворы додецилсульфатов натрия, лития и калия (ДСН, ДСЛ и ДСК соответственно). В качестве исходного продукта исследовали ДСН («Сигма», содержание основного компонента 99%), предварительно подвергнутого многократной перекристаллизации. О его чистоте судили по отсутствию минимума на зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ вблизи критической концентрации мицеллообразования (ККМ). ДСК и ДСЛ получали из ДСН путем ионного обмена. Полноту замещения противоионов в исследуемых моноионных формах тестировали методом фотометрии пламени. Она была не ниже 95%. Для определения средней активности ПАВ в растворах применяли метод потенциометрии. Гальванический элемент состоял из двух электродов: индикаторного (стеклянного ионоселективного электрода) и электрода сравнения (хлорсеребряного электрода). Измерения разности потенциалов проводили ионометрическим преобразователем И-500. Определение средней активности осуществляли на основании калибровочных зависимостей для стандартных растворов LiCl, NaCl и KCl. Исследования выполняли при температуре 40 °С, которая превышала точку Крафта для всех изученных ПАВ. Концентрацию растворов варьировали в интервале бруттоконцентраций 0÷0,02 моль/л.

На основании полученных данных построены зависимости средней активности ионов от концентрации растворов. Все зависимости характеризовались в пределах погрешности определения наличием двух прямолинейных зависимостей с различными углами наклона α_1 и α_2 , соответствующих предмицеллярной и мицеллярной областям. Точка их пересечения, согласно общепринятым представлениям, отвечает ККМ, тангенс угла наклона в предмицеллярной области — коэффициенту активности ПАВ в домицеллярной области, а величина $\operatorname{tg} \alpha_2 = (1-\beta)$ позволяет рассчитать степень связывания β противоионов мицеллами. Параметры этих уравнений для ДСН, ДСЛ и ДСК приведены в табл.

Таблица

Коэффициенты активности γ_{\pm} изученных ПАВ, ККМ и степень связывания противоионов мицеллами

ПАВ	ДСЛ	ДСН	ДСК
$\operatorname{tg} \alpha_1 = \gamma_{\pm}$	0,93	0,96	0,92
$\operatorname{tg} \alpha_2$	0,24	0,24	0,19
β	0,76	0,76	0,81
ККМ, мМ	9,2	8,3	7,5

Обнаружено, что в ряду ДСЛ, ДСН, ДСК критическая концентрация мицеллообразования закономерно уменьшается. В предмицеллярной области определенной зависимости значений γ_{\pm} от природы противоионов не обнаруживается. Можно считать, что отличие коэффициентов активности от 1 для всех разбавленных растворов при концентрациях, не превышающих ККМ, объясняется предмицеллярной ассоциацией, сопровождаемой возникновением димеров в системе. Степень связывания противоионов мицеллами в растворах ДСК выше по сравнению с мицеллярными растворами ДСЛ и ДСН. Вероятно, подобная закономерность обусловлена различием в специфическом взаимодействии противоионов с ядром мицеллы. Например, гидратированные ионы K^+ , характеризуемые меньшим по сравнению с Li^+ радиусом в растворе и более высокой поляризуемостью, сильнее взаимодействуют с мицеллой и нейтрализуют отрицательный заряд ее ядра.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДЯЩИХ КАНАЛОВ В SiO_2 С ПОМОЩЬЮ СЭМ SUPRA 40 И ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА

Приходько О. Ю.

студент, 5 курс

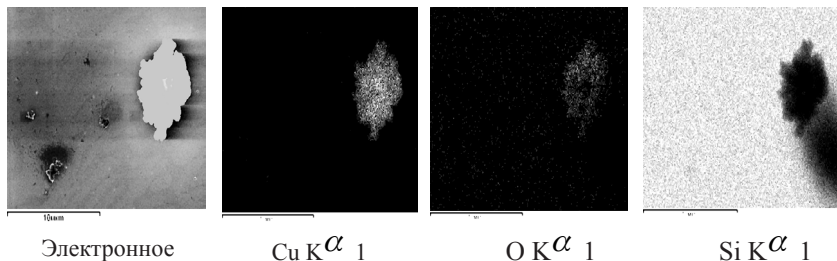
кафедра Нанотехнологий в электронике, физический факультет

ЯрГУ им. П. Г. Демидова, Ярославль, Россия

ginger89@yandex.ru

к.ф.-м.н. Наумов В. В.

Для обнаружения проводящих каналов в SiO_2 исследовали образец (слоистая система состоящая из Si подложки, SiO_2 с вкраплениями проводящих каналов, капли CuSO_4). Проводящие каналы могут быть использованы в качестве элементов памяти. Образец подвергался гальванической обработке в растворе медного купороса при различных режимах, после чего промывался в деионизованной воде. В том месте, где протекал ток, предполагалось обнаружить некие образования из гальванически осажденной меди. Для детального анализа была выбрана увеличенная область, показанная на Рис. 1.1.



Электронное изобр. 1

$\text{Cu K}\alpha 1$

$\text{O K}\alpha 1$

$\text{Si K}\alpha 1$

Рис. 1.2. карты элементов образца.

Рис. 1.1.
Электронное изображение.

Было проведено поэлементное картирование исследуемой области. Карта определенного элемента — это изображение поверхности, где в каждой точке интенсивность изображения пропорциональна интенсивности характеристической линии этого элемента. Светлое место соответствует большему количеству элемента, чем темное [1]. Исследуемая площадка программно покрывается сеткой точек. В данном случае сетка имеет размер 256×192 точек. Электронный луч останавливается на некоторое время в левой верхней точке. За это время накапливается EDX-спектр. Далее луч пере-

ходит к соседней точке, и в ней накапливается свой спектр. Таким образом сканируется весь кадр, каждой точке которого принадлежит свой спектр. На Рис. 1.2 видно, что на поверхности есть образования из меди. На карте кремния видно, что пятна, соответствующие меди вытянуты вправо и вниз. Так образуется тень от медных образований, поскольку EDX-детектор расположен слева вверху под углом 30 градусов к поверхности. На карте кислорода видно, что есть его увеличение на стороне медного образования, обращенного к детектору. По-видимому, медь немного окислена на поверхности. Так же есть места обогащенные кислородом, но не связанные с медью.

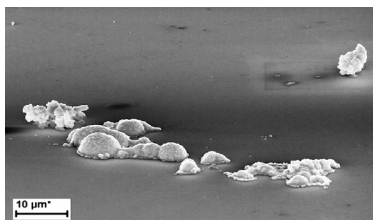


Рис. 2. Электронное изображение поверхности образца под углом 70° к поверхности.

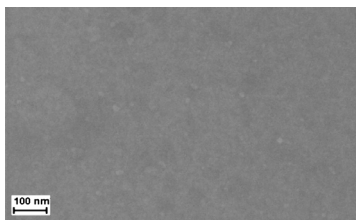


Рис. 3. Электронное изображение поверхности образца с **большим увеличением** (100000X).

Из Рис. 2 видно, что медные образования различны. Одни выглядят наростами, другие имеют форму капель. Предположив, что медные образования обоих типов возникли за счет гальванического осаждения, можно утверждать, что образования первого типа характеризуются протеканием через него тока большей силы, чем через образования второго типа. А это, в свою очередь свидетельствует о большей проводимости соответствующих областей в SiO_2 , под образованиями первого типа. Размер образований, обнаруженных с помощью EDX картирования довольно большой, около 3—5 мкм. Однако на Рис. 2 видны и более мелкие объекты, которые выглядят точками. Разрешение метода при EDX картировании составляет 1 мкм, поэтому более малые объекты могут быть не видны в рентгеновских лучах [1]. На Рис. 3. видно, что на поверхности выделяются светлые объекты размером около 10 нм, которые могут так же состоять из меди. Возможно, в данных точках произошло осаждение меди, но небольшое количество, поскольку ток при гальваническом осаждении был очень мал.

Литература:

- [1] Chandler J.A., INCA Energy Operator Manual, 1, 3,39 (2004).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-СТИРИЛХИНОЛИНА

Садыкова К. Ф.

магистр, 2 курс

кафедра биоорганической химии, химический факультет

БашГУ, Уфа, Россия

kristina-sadykova@ya.ru

д. х. н. Будыка М. Ф.

Супрамолекулярные бихромофорные соединения являются перспективными моделями для дизайна молекулярных устройств. В данной работе исследованы фотофизические и фотохимические свойства новой нафтол-стирилхинолиновой диады с целью моделирования на её основе действия фотонных молекулярных переключателей. Структура исследуемой диады включает в себя фрагменты 2-стирилхинолина (SQ-) (**транс-изомер**) и 2-нафтола (Np-), связанные оксиполиметиленовой цепочкой. Свойства диады исследованы в сравнении со свойствами модельных соединений — 2-метоксистирилхинолином и 3-метоксинафтолом-2. Анализ спектральных свойств показал, что две хромофорные подсистемы в диаде не взаимодействуют в основном состоянии. Из сравнения со спектрами модельных соединений следует, что длинноволновая полоса поглощения относится только к SQ-фрагменту, в коротковолновом диапазоне есть области преимущественного поглощения Np-фрагмента, что создает предпосылки для селективного возбуждения определенной хромофорной группы в зависимости от длины волны возбуждения. При возбуждении системы в длинноволновой области наблюдается люминесценция SQ-фрагмента. В спектре возбуждения люминесценции при наблюдении на длине волны испускания SQ-фрагмента проявились пики, соответствующие Np-фрагменту, что указывает на наличие внутримолекулярного процесса переноса энергии с Np- на SQ-фрагмент. Вторым фактом, подтверждающим перенос энергии, является значительное уменьшение кантового выхода люминесценции Np-фрагмента в составе диады по сравнению с таковым для модельного нафтола. Рассчитанный для исследуемой пары донора и акцептора энергии критический радиус Фёрстера (3.6 нм) больше размера диады, что согласуется с наблюдаемым экспериментально эффективным переносом энергии, с константой скорости $k_{ET} \gg k_D = 1.05 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, где k_D — константа скорости спонтанной дезактивации возбужденного донора в отсутствии акцептора. В то же время измерение времени жизни возбужденного Np-фрагмента показало, что имеются конформеры диады, в которых наблюдается обратное соотношение $k_{ET} < k_D$.

вследствие неблагоприятного пространственного расположения Np- и SQ-фрагментов. При анализе спектральной зависимости относительной люминесценции SQ-фрагмента было обнаружено, что в коротковолновой области относительная люминесценция SQ-фрагмента возрастает более чем в два раза, что предположительно связано с переносом энергии с высших возбужденных состояний Np-фрагмента. **Исследуемая диада, как и модельный стирилхинолин**, подвергается реакции фотоизомеризации с высоким квантовым выходом в нейтральной и кислой средах, что свидетельствует об отсутствии влияния Np-фрагмента на фотохимические свойства SQ-фрагмента. Однако в щелочной среде, при депротонировании Np-фрагмента значение квантового выхода фотоизомеризации уменьшается в 1.5 раза, предположительно, вследствие образования комплекса с переносом заряда или переноса энергии на анион Np-фрагмента. По мере фотолиза интенсивность полосы люминесценции **SQ-фрагмента уменьшается, что связано с накоплением в системе нелюминесцирующей цис-формы SQ-фрагмента, а интенсивность люминесценции Np-фрагмента увеличивается**, что обусловлено уменьшением эффективности переноса энергии ввиду ухудшения степени перекрытия спектров флуоресценции нафтола и поглощения цис-формы стирилхинолина. Изменение соотношения интенсивностей излучения двух подсистем исследуемой диады при реакции фотоизомеризации можно использовать для моделирования действия фотопереключаемого двухканального люминофора на основе нафтол-стирилхинолиновой диады.

Таким образом, исследование спектральных и фотохимических свойств новой нафтол-стирилхинолиновой диады показало, что 1) две хромофорные подсистемы в диаде не взаимодействуют в основном состоянии; 2) в возбужденном состоянии наблюдается тушение флуоресценции Np-фрагмента вследствие переноса энергии на **SQ-фрагмент**; 3) **SQ-фрагмент в нейтральной и протонированной формах сохраняет высокие квантовые выходы фотоизомеризации в составе диады**; 4) Np-фрагмент в депротонированной форме затрудняет реакцию фотоизомеризации SQ-фрагмента.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И КРИТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛМЕТАНОАТОВ

Самаров А. А.

аспирант, 3 год обучения

кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», химико-технологический факультет
СамГТУ, Самара, Россия
samarov@yandex.ru

к. х. н., доцент Назмутдинов А. Г.

Надёжные данные по критическим температурам (T_c) необходимы для прогнозирования практически всех свойств, зависящих от межмолекулярных взаимодействий. Однако ограниченная термическая стабильность веществ зачастую создает проблемы для получения достоверных сведений по T_c . Это касается практически всех классов органических соединений, особенно тех, в молекулах которых имеются слабые связи.

Экспериментальному определению критических температур для таких соединений должно предшествовать изучение термической стабильности.

В данной работе рассматриваются алкилформиаты линейного строения: этилформиат, н-пропилформиат, н-бутилформиат, н-пентилформиат, н-гексилформиат, н-гептилформиат, н-октилформиат.

Во всех случаях изучение термической стабильности выполнено в за-критической области для оценки максимальных погрешностей возможных при исследовании T_c .

При фиксированных температурах экспериментально определены константы скорости термического распада н-бутилформиата, н-пентилформиата, н-гексилформиата, н-гептилформиата и н-октилформиата в сверхкритической области.

Знание констант скоростей при фиксированной температуре и заданных значениях предэкспоненциального множителя позволяют вычислить энергии активации и далее использовать уравнение Аррениуса для прогноза констант скоростей и времени контакта для различных степеней конверсии при других значениях температур.

В диапазоне температур 560—660 К выполнен расчет времени контакта алкилформиатов при фиксированных степенях конверсии

Таким образом, для предэкспоненциального множителя $k_0=10^{13}$ и степеней превращения 1 %, 2 %, 5 %, 10 %, 20 %, 50 % при 560 К, времена контакта: 40 мин.; 80 мин.; 3,4 часа.; 7 часов; 14 часов и 46 часов соответственно. Для температур выше 600 К время контакта для степени конверсии 1 %

не превышает 5 минут.

При переходе к более высоким значениям k_0 результат прогноза степени конверсии практически не меняется до 620 К. Однако для всех алкилформиатов, которые имеют критическую температуру выше, чем 620 К, ситуация только усугубляется.

Таким образом очевидно, что для алкилформиатов имеющих T_c меньше 560 К применим классический ампульный метод определения T_c . А для алкилформиатов с более высокой T_c необходима особая техника эксперимента.

Поэтому нами была применена методика, позволившая свести к минимуму время нахождения вещества в зоне высокой температуры и контролировать состояние исследуемого образца после эксперимента. Для этого использовали оборудование, на основе жидкостного термостата, теплоносителем служила эвтектическая смесь нитратов калия и натрия. Достижение критического состояния определялось визуально по проявлению эффекта опалесценции при извлечении ампулы из теплоносителя и её охлаждении.

В результате эксперимента были определены T_c всех исследуемых эфиров. Измеренные значения критических температур составили, К: этилформиат — 508,5; н-пропилформиат — 539,0; н-бутилформиат — 566,0; н-пентилформиат — 591,0; н-гексилформиат — 514,0; н-гептилформиат — 635,6; н-октилформиат — 653,8. Погрешность измерений составляет $\pm 0,5$ К.

Содержимое ампул после эксперимента анализировали методом ГЖХ на предмет наличия продуктов деструкции. Деструкция для н-октилформиата, н-гептилформиата и н-гексилформиата составила от 1 до 2% масс., для остальных алкилформиатов деструкция не превысила 1% масс.

ПРИМЕНЕНИЕ ПСЕВДОПОЛИМОРФНЫХ И ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ КАЛИКСАРЕНОВ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сафина Г. Д.

аспирант, 3 год обучения

кафедра физической химии, Химический институт им. А. М. Бутлерова

К (П)ФУ, г. Казань, Россия

safina_goulnaz@mail.ru

д. х. н., Горбачук В. В.

Каликсарены находят широкое применение в создании твердофазных сенсорных устройств, систем хранения и разделения газов. Применение каликсаренов в подобных системах зачастую обусловлено наличием в их структуре полиморфных и псевдополиморфных фазовых состояний.

Целью данной работы является создание систем качественного и количественного анализа смесей органических компонентов с использованием псевдополиморфных и полиморфных переходов различных производных каликсаренов.

Наличие псевдополиморфного перехода образования клатрата производного трет-бутилтиакаликс [4]арена с бензолом при низкой термодинамической активности «гостя» и низкая термическая стабильность клатратов данного каликсарена с рядом изученных «гостей» позволили создать селективный сенсор на пары бензола в образце.

С помощью пьезоэлектрических сенсоров на основе кварцевых микровесов было показано, что связывание паров бензола каликсареном протекает в две ступени, в отличие от сенсорных откликов на пары других изученных соединений (ароматические соединения, алканы, алифатические спирты, нитрилы, различные хлорпроизводные). Причем, установлена зависимость изменения формы ступенчатого сенсорного отклика от содержания бензола в смеси с другими компонентами.

Обнаружено, что образование различных полиморфных структур клатратов трет-бутилкаликс [6]арена с парами органических соединений может быть использовано для определения содержания компонентов в бинарных смесях. Методом совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа были установлены зависимости величин тепловых эффектов разложения клатратов от содержания компонентов в смесях: бензол/ц-гексан, хлороформ/четырёххлористый углерод.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01215 и Государственного контракта с Министерством образования и науки РФ № 14.740.11.0377.

**ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x=0-0.4$)**

Серда В. В.

студент, 4 курс

кафедра физической химии, химический факультет

УрГУ им. А. М. Горького, Екатеринбург, Россия

vladimir.sereda@usu.ru

к. х.н., асс. Цветков Д. С.

Объекты настоящего исследования, двойные перовскиты $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ обладают уникальным сочетанием свойств — быстрым кислород-ионным транспортом на фоне доминирования электронной проводимости и высокой стабильностью как в восстановительных, так и в окислительных средах, что определяет их значительный потенциал для использования в качестве материалов электродов и мембран в системах преобразования энергии. Целью данной работы является установление дефектной структуры $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ путем моделирования зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода и температуры, и определение некоторых практически важных физико-химических свойств, таких, как термодинамическая устойчивость и кислородная проницаемость.

Поликристаллические образцы $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x=0-0.4$ с шагом 0.2) были синтезированы методом пиролиза полимерно-солевых композиций с использованием глицерина (г) в качестве восстановителя из исходных веществ: Со (металлический), $BaCO_3$ (ос. ч.), Gd_2O_3 (ГДО-Д), $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ («ч. д.а.»). Полученные образцы отжигались в интервале температур 800—1000 °С с шагом 100 ° и промежуточными перетираниями. Однофазность образцов подтверждена методом РФА.

Абсолютная нестехиометрия $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ определена термогравиметрическим методом по изменению массы при восстановлении в токе водорода. Для измерения относительной нестехиометрии $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ использовался метод кулонометрического титрования. При помощи метода ЭДС определены области термодинамической устойчивости $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$. Используя метод РФА, установлены продукты разложения образцов $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ в восстановительной атмосфере. С помощью технологии шликерного литья, из $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ изготовлена газоплотная тубулярная мембрана и измерена ее кислородная проницаемость.

В результате теоретических исследований была построена Р-Т-х диаграмма зависимости кислородной нестехиометрии $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода и температуры, и подобрана модель де-

фектной структуры, позволяющая адекватно описывать физикохимические свойства $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ в исследуемых интервалах $T \log(P_{\text{O}_2}, \text{atm})$. На рисунке ниже представлена трехмерная P-T-x диаграмма для нестехиометрии $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретически рассчитанную плоскость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 г».

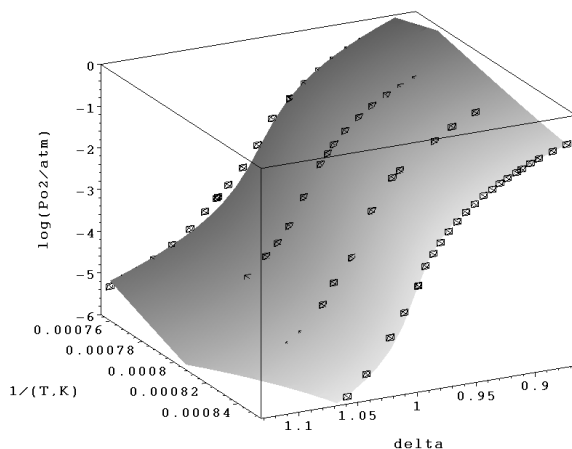


Рис. 1. Зависимость $\delta=f(\log(p_{\text{O}_2}, \text{atm}), 1/T)$ для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ В СОСТАВЕ ФОТОЭЛЕКТРОДА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Сиротов В. В.

магистр, 1 курс

кафедра химии твёрдого тела химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

sirotov_vasilii@mail.ru

к. х. н. Артемьев Ю. М.

Уже в начале 70-х годов учёными из Японии было предложено получать водород посредством фотоэлектрохимических элементов, включающих фотоанод на основе диоксида титана [1]. Сейчас это направление уже заняло уверенную позицию в химии, физике и других областях науки, но продолжается дальнейшее исследование основных принципов затронутых в данной тематике.

Диоксид титана обладает значительной фотокаталитической активностью, высокой химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности, поэтому существует интерес к созданию фотоэлектродов на основе титана и его диоксида для фотокатализа [2].

Целью работы являлось получение титан-оксидного субмикронного слоя на поверхности пластинки металлической меди и оценка возможности применения этой системы в составе фотоэлектрода для электрохимического разложения воды.

Были опробованы различные методики подготовки поверхности пластинки из электрохимической рафинированной меди. Для экспериментов была выбрана методика химической полировки [3]. Для осуществления поставленной задачи на подготовленную медную поверхность, методом термического напыления и лазерной абляции, наносили слои: металлического титана (испарялся образец фольги из высокочистого Ti) и оксида титана (мишень — спрессованная таблетка TiO₂ Degussa P-25) соответственно. Металлический титан предполагалось окислять до диоксида, однако, полученный слой частично отслаивался от подложки. Нас интересовало развитие потенциала электрода, включённого в модельную фотоэлектрохимическую ячейку (ФЭЯ), под воздействием света, в частности, различных диапазонов. ФЭЯ состояла из: исследуемого электрода, платинового и хлорсеребряного электрода, относительно которого измерялся потенциал.

В сравнительных экспериментах участвовали: электрод на основе мед-

ной пластинки, подготовленной по принятой нами методике и электрод с титан-оксидным покрытием.

На медном электроде при освещении наблюдалось невоспроизводимое изменение потенциала в любом спектральном диапазоне. Потенциал электрода с титан-оксидным покрытием быстро развивался после включения света был стабилен во времени в течение десятков минут (но сильно зависел от интенсивности перемешивания), воспроизводимо возвращался к соответствующим значениям при многократных циклах «включение-выключение» во всех исследованных диапазонах. Спектральный диапазон действия электрода с титан-оксидным покрытием совпадал с областью оптического поглощения TiO_2 [4].

Таким образом показано, что нанесённый на металлическую медь титан-оксидный слой субмикронной толщины (≈ 100 нм) обладает фотоактивностью.

Литература:

- [1] Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, Vol. **238**, 37—38, (1972).
- [2] Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M. K., Sheppard, L. R., Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties, *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. **32**, 2609—2629, (2007).
- [3] Липкин Я.Н., Бершадская Т.М., «Химическое полирование металлов», М.: Машиностроение, 112, (1988).
- [4] Плесков Ю.В., Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии, М.: Химия, 176, (1990)

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ И ДИПЕПТИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Сладкова А. А.

аспирант, 2 год обучения

кафедра радиационной химии и химико-фармацевтических технологий, химический факультет

БГУ, Минск, Беларусь

sladkova-an@yandex.ru

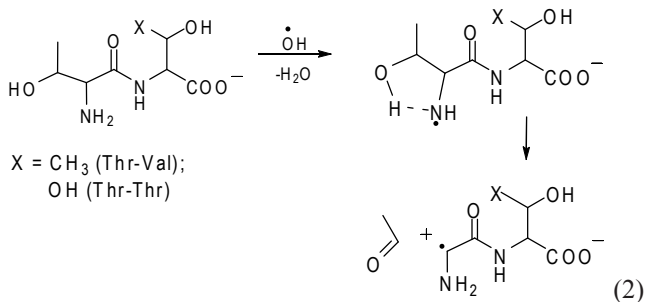
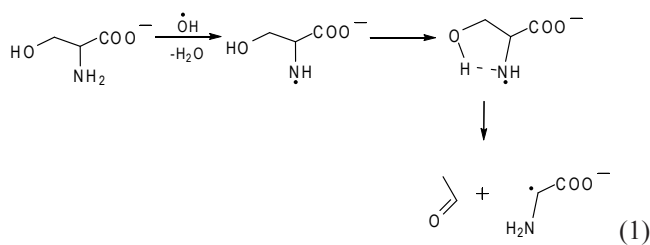
д. х. н. Шадыро О. И.

Аминокислоты (АК) серин и треонин содержат в своем составе α , β -аминоспиртовый фрагмент. Это обуславливает не только способность таких АК подвергаться при радиоллизе дезаминированию существенно эффективнее, чем другие АК [1], но и делает гидроксилсодержащие АК пред-

расположенными подвергаться деструкции, протекающей с разрушением углеродного скелета молекул.

В настоящей работе получены данные по выходам молекулярных продуктов радиолитического водных растворов АК серина и треонина, дипептидов треонил-треонина и треонил-валина в зависимости от pH растворов, а также по выходам продуктов фотолитического водных растворов валил-валина, валил-треонина и треонил-треонина.

Показано, что разрушение углеродного скелета в молекулах серина и треонина, а также дипептидов, содержащих остаток гидроксилсодержащей АК на N-концевом участке молекулы, напрямую связано с переходом аминогруппы в непротонированное состояние, в котором она становится доступной для атаки электрофильного радикала OH. С увеличением pH растворов этих биомолекул возрастают выходы продуктов радиационно-индуцированной C—C-деструкции. Это позволяет утверждать, что процесс разрыва углерод-углеродной связи в молекулах гидроксилсодержащих АК и дипептидов происходит вследствие фрагментации образующихся азотцентрированных радикалов, которая может осуществляться по согласованному механизму с одновременным разрывом двух вицинальных по отношению к радикальному центру связей. Данный механизм деструкции для серина и треонилсодержащих дипептидов может быть представлен схемами (1) и (2) соответственно.



Известно, что белки играют важную роль практически во всех фотобиологических процессах и являются значимыми объектами фотоповреждения [2]. В настоящей работе показана возможность генерации азотцентрированных радикалов треонина, образующихся за счет распада по Норришу типа I молекул дипептида, и дальнейшей их фрагментации по согласованному механизму с образованием продукта C—C-деструкции, ацетальдегида, при УФ-облучении дипептидов треонил-треонина и валил-треонина.

Таким образом, полученные данные указывают на возможность реализации нового пути свободнорадикальной деструкции гидроксилсодержащих АК и дипептидов.

Литература:

- [1] Шадыро О. И., Сосновская А. А., Врублевская О. Н. Химия высоких энергий, 33, 94—98 (1999)
- [2] Hill R. R., Coyle J. D., Birch D., Dawe E., Jeffs G. E., Randall D., Stec I., Stevenson T. M. J. Am. Chem. Soc., 113, 1805—1817 (1991)

Кислотно-основные свойства п-замещенных тетрафенилпорфиринов

Старикова А. А.

аспирант, 1 год обучения
кафедра физической химии, химический факультет
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
AnnStarikova88@gmail.com
к. х. н., в. н. с. Валиотти А. Б.

Кислотно-основные свойства порфиринов непосредственно связаны с их строением и комплексообразующей способностью. Изучение протолитических реакций порфиринов дает возможность оценить участие последних в биологических процессах, определить область и границы применения их в качестве красителей, аналитических реагентов, лекарственных препаратов.

Порфириновое кольцо обладает амфотерными свойствами. Оно может как отдавать два центральных протона, так и присоединять их за счет неподеленных электронных пар третичных атомов азота, образуя соответственно в щелочной среде одно- и двузарядный анион, а в кислой — одно- и двузарядный катион.

В данной работе проведено исследование физико-химических свойств п-замещенных тетрафенилпорфиринов со следующими заместителями в пара-положении фенильных колец тетрафенилпорфирина: OCH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, H , Cl .

Основной задачей работы являлось установление влияния электронных эффектов периферийных заместителей в пара положении фенильных колец порфириновой молекулы на ионизационные свойства.

Для изучения протонизации порфиринов применялся метод двухфазного спектрофотометрического титрования с обязательным потенциометрическим контролем рН среды.

Количественное описание кислотно-основных равновесий молекул п-замещенных тетрафенилпорфиринов в водно-органических растворах позволило установить область рН, в которой существуют протонированные формы порфиринов — дикатионы. Были рассчитаны кажущиеся гетерофазные константы диссоциации катионных форм тетрафенилпорфиринов.

ДВУХФАЗНОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА С ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ

Старикова Т. А.

аспирант, 2 год обучения

кафедра физической химии, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

t-star07@yandex.ru

д. х. н. Пендин А. А.; к. х. н. Кудрев А. Г.; к. х. н. Шумилова Г. И.

Комплексы металлопорфиринов, являющиеся аналогами биологически важных железопорфиринов и играющие решающую роль в переносе кислорода и метаболизме в составе цитохрома и пероксидаз неизменно привлекают внимание исследователей. Это объясняется особыми спектральными, электрохимическими, координационными свойствами порфиринов. Исследование этих соединений важно для развития теоретических аспектов координационной химии. Основная задача работы — установление взаимосвязи между строением различных комплексов порфиринов с металлами с их спектральными свойствами.

В качестве объектов исследования были выбраны марганец, железо, кобальт тетрафенилпорфирины в хлоридной и перхлоратной форме.

Методом двухфазного спектрофотометрического титрования с обязательным потенциометрическим контролем рН среды были изучены протолитические свойства металлопорфиринов. Обнаружено изменение интенсивности и положения полос поглощения в видимой части спектра в зависимости от рН. Спектрофотометрические исследования позволили сделать

вывод о числе частиц, замещаемых в ходе реакции обмена аксиального лиганда на гидроксид-ион, и рассчитать кажущиеся константы реакций комплексообразования.

Полученные данные по методу двухфазного спектрофотометрического титрования были проанализированы с использованием факторного анализа на основе метода главных компонент. Было установлено количество спектральных форм комплексов порфиринов с металлами, определяющих взаимопревращения в гетерофазных реакциях при двухфазном титровании и рассчитаны концентрационные профили доминирующих соединений. Найдена зависимость числа спектральных форм комплексов от природы металла.

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИАГРАММ СКАЛЯРНЫХ СВОЙСТВ ДВУХФАЗНЫХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Степанов В. Н.

аспирант, 2 год обучения

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза, факультет биотехнологии и органического синтеза

МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

ste-vn@ya.ru

д. т. н., проф. Серафимов Л. А.; к. т. н. Раева В. М.

Информация о физико-химических свойствах смесей, наряду с данными фазовых равновесий, необходимы для разработки массообменных процессов разделения. В условиях массопереноса необходимо исследовать закономерности изменения скалярных свойств от состава и внешних параметров (P , T).

Анализ опубликованных данных показывает, что публикуется достаточно много принципиально неверных или неточных диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных смесей, получаемых в натурном эксперименте. Число неточностей значительно возрастает при наличии нескольких особых точек на элементах концентрационного симплекса.

Нами разработана полная классификация диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных систем с различным числом особых точек на элементах концентрационного симплекса. В основу классификации положен принцип разделения особых точек на эллиптические и гиперболические [1]. Получены 223 типа диаграмм. Такая классификация позволяет решать ряд прикладных задач. Классификация должна использоваться при разра-

ботке и совершенствовании методов расчета термодинамических свойств трехкомпонентных систем по ограниченному массиву экспериментальных данных, а также на базе данных только для бинарных составляющих.

Литература:

- [1] Серафимов Л. А., Тимофеев В. С., Уткин О. В., Физико-химические основы ректификации, труды МИТХТ под ред. С. В. Львова, М.: МИТХТ. с. 4, (1970)

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ В ПРОЦЕССЕ ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Степачева А. А., Густова А. В.

аспирант, 2 год обучения; студент, 4 курс
кафедра Биотехнологии и химии, факультет Автоматизированных систем
ТГТУ, Тверь, Россия
Netty88@mail.ru
д. х. н., проф. Сульман Э. М.

Каталитическое деоксигенирование жирных кислот, полученных в результате гидролиза триглицеридов, и их алкиловых эфиров — новый метод получения биодизеля, в форме углеводородов дизельного топлива. Топливо, полученное подобным путем, называют биодизелем второго поколения или “Green” дизелем.

Сущность деоксигенирования состоит в удалении кислорода карбоксильной группы жирных кислот, полученных в результате гидролиза масел и жиров [1].

Деоксигенирование жирных кислот и их эфиров проводят при постоянной температуре (250—300 °С) и постоянном давлении (400—600 кПа), используя различные катализаторы на основе благородных металлов [2].

Деоксигенирование модельной смеси жирных кислот проводилось в реакторе для проведения процесса гидрирования под давлением PARR — 4307 (USA) при температуре 300 °С, давлении водорода 600 кПа, с использованием катализатора Pd/C. Для уменьшения вязкости сырья использовался растворитель — н-додекан.

Анализ жидкой фазы проводился с использованием газового хроматографа — масс-спектрометра. Отбор проб проводился с интервалом в 1 час.

Результаты исследований показали, что процесс деоксигенирования ненасыщенных жирных кислот протекает в две стадии:

- гидрирование кратных связей ненасыщенных жирных кислот;

– декарбоксилирование насыщенных жирных кислот.

На рис. 1 представлена схема деоксигенирования смеси линолевой и олеиновой кислот.

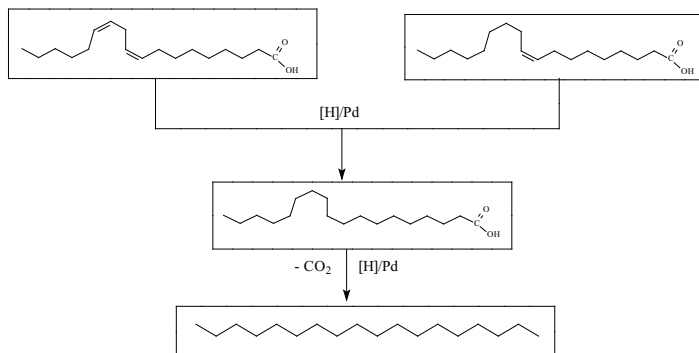


Рис. 1. Схема деоксигенирования ненасыщенных жирных кислот

Основным продуктом реакции был н-гептадекан. Селективность процесса (по н-гептадекану) достигала 99,8% при 100% конверсии стеариновой кислоты. Помимо целевого продукта наблюдалось образование незначительных количеств углеводов с меньшим числом углеродных атомов.

Литература:

- [1] Kubickova I., *Catalysis today*, **106**, 197—203 (2005)
 [2] Snare M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **16**, 5708—5714 (2006).

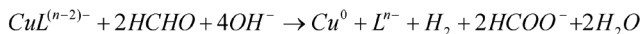
ВЛИЯНИЕ ГЛИЦЕРИНА НА ПРОЦЕСС ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ РАСТВОРА

Струков М. К., Сафонов С. В.

студент 3 курс; аспирант, 1 год обучения
 кафедра Лазерной химии и лазерного материаловедения
 Химический факультет
 СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
 MagXedin46@mail.ru
 к. х. н. Кочемировский В. А.

Развитие лазерных технологий привело к появлению новых методов металлизации диэлектрических поверхностей, таких как лазерно-индуцированное осаждение металлов из раствора.

В основе метода лежит термоиндуцированная реакция



где L-обозначение лиганда (ов) комплексообразователя

Ранее в процессе лазерного осаждения меди использовались анионы винной кислоты (тарtrat) и ЭДТА [1]. Однако использование таких комплексообразователей приводит к их термическому разложению с выделением оксидов углерода (II, IV) [2]. Ранее уже проводились эксперименты по лазерному осаждению меди из комплекса с глицерином, однако в работе [3] использовался двухстадийный метод с предосаждением тонкого слоя меди электронно-лучевым вакуумным напылением.

Целью данной работы было исследование и оптимизация методики одностадийного лазерного осаждения меди из комплекса с глицерином.

В результате работы впервые проведено лазерно-индуцированное осаждение меди из комплекса с глицерином, без предосаждения медного слоя другими методами. Исследовано влияние концентрации комплексообразователя и восстановителя на процесс лазерного осаждения меди.

Найдены параметры осаждения, дающие наилучшие результаты (непрерывные медные дорожки шириной 50 мкм): мощность лазерного излучения 600—800 мВт, скорость сканирования луча 0.01 мм/с и концентрации компонентов: CuCl_2 —0.01M, глицерин — 0.4 M, HCHO — 0.075M, NaOH — 0.05M.

Проведены расчеты разности восстановительных потенциалов окислителя ($\text{CuL}^{(n-2)-}$) и восстановителя (HCHO) при различных температурах. На основании полученных данных показано, что кинетический фактор является определяющим для инициации реакции лазерным лучом, то есть лазерное излучение повышает константу скорости реакции за счет увеличения температуры.

Литература:

- [1] Тумкин И.И., Сафонов С.В., Кочемировский В.А. Влияние прочности комплекса меди на локализацию реакции лазерно-индуцированного осаждения металла из раствора. *Труды международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов»* (НФМ'10) с. 280—281 (2010).
- [2] Yury S. Tver'yanovich, Alexey G. Kuzmin, Leonid G. Menchikov, Vladimir A. Kochemirovsky, Sergey V. Safonov, Ilya I. Tumkin, Alexey V. Povolotsky and Alina A. Manshina. Composition of the gas phase formed upon laser-induced copper deposition from solutions. *Mendeleev Communications* **21**, 34—35 (2011)
- [3] L. Mini, C. Giaconia, and C. Arnone. Copper patterning on dielectrics by laser writing in liquid solution *Appl. Phys. Lett.* **64**, № 25, 3404—3406 (1994)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ АДсорбЦИИ НА ПОРИСТЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Сякина С.Д.

аспирант, 3 год обучения

кафедра общей химии, физико-технический факультет,

СГТУ, Саратов, Россия

nikitinasd@gmail.com

д.т.н., профессор, Симаков В.В.

Основным достоинством пористых материалов является их большая удельная площадь поверхности, однако адсорбция в порах имеет не только количественные отличия от адсорбции на гладкой поверхности, но и качественные. Это связано с зависимостью заполнения поверхности адсорбированными частицами от электрохимического потенциала (уровня Ферми). Основная теоретическая задача состоит в описании механизмов адсорбции на пористых материалах и влияния воздействий различной природы (термических, радиационных, оптических и т.д.) на процесс заполнения и очистки пор.

Поры с поперечными размерами от 20 до 40 нм наблюдались в тонких пленках и тонкопленочных структурах на основе диоксида олова, получаемых методом ВЧ-магнетронного распыления. Характеризация слоев проводилась с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, дифракции рентгеновских лучей и т.д. Целью исследования было изучение влияния режима осаждения и последующей обработки на заполнение и очистку пор.

Для теоретической трактовки наблюдаемых зависимостей были проведены численные эксперименты. В результате которых (Рис. 1, 2) было установлено, что в полигональных порах наблюдается распределение потоков частиц из газовой фазы на центры адсорбции, как на поверхность дна поры f_1 , так и на ее грани f_2 :

$$f_1 = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot \int_0^{2\pi} \sin^2(\theta_0(\varphi)) \cdot d\varphi, \quad (1)$$

$$f_2 = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \cos^2(\theta_0(\varphi)) \cdot d\varphi, \quad (2)$$

где $\theta_0(\varphi)$ – «критический» полярный угол, зависящий от азимутального угла φ ; φ_1 и φ_2 – «критические» азимутальные углы.

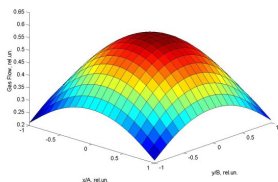


Рис. 1. Распределение потока частиц из газовой фазы на дно поры

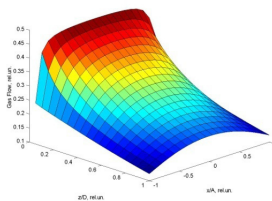


Рис. 2. Распределение потока частиц из газовой фазы на стенку поры

Также были установлены зависимости распределения потока десорбированных частиц на дно и стенки поры (рис. 3,4).

На дно поры:

$$f(x, h, y) = f_1(x, y, h) + f_1\left(\frac{l}{2} - y, x + \frac{l}{2}, h\right) + f_1\left(y - \frac{l}{2}, \frac{l}{2} - x, h\right) + f_1(-x, l - y, h) \quad (3)$$

На стенку поры:

$$f(x, h, y) = f_1(x, y, h) + f_1\left(\frac{l}{2} - h, x + \frac{l}{2}, y\right) + f_1\left(h - \frac{l}{2}, \frac{l}{2} - x, y\right) + f_2(x, h, -h_0 - y) \quad (4)$$

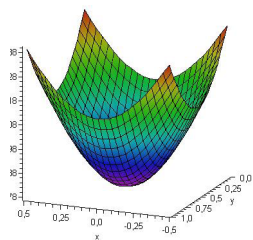


Рис. 3. Распределение потока десорбированных частиц на дно поры

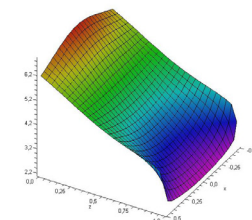


Рис. 4. Распределение потока десорбированных частиц на стенку поры

Таким образом, в представленной работе проведен систематический анализ адсорбционных и десорбционных процессов в мезопористых полупроводниковых материалах (щелевых, цилиндрических, сферических порах и полигональных), имеющих характерные размеры порядка десятков нанометров в одном направлении.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРОИЗВОДНЫХ БИФЕНИЛА

Ткаченко Е. С.

аспирант

кафедра физической химии, химический факультет

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

varusch@thermo.chem.msu.ru

д. х. н. Варущенко Р. М.; к. х. н. Дружинина А. И.

Производные бифенила (ПБ) являются компонентами полупроводниковых и жидкокристаллических материалов и рассматриваются в качестве перспективных индикаторов биodeградации нефти.

В настоящей работе методом адиабатической калориметрии измерены теплоемкости, $C_{p,m}$, 4-этилбифенила (4-ЭБФ), $C_6H_5-C_6H_4-C_2H_5$, и дифенилацетилена (ДФАЦ), $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$, в интервале температур 8—371 К. На кривой теплоемкости 4-ЭБФ обнаружены эндотермическая ($\Delta T_{\text{endo}} = 297.97\text{—}300.33$ К) и экзотермическая ($T_{\text{exo}} = 301.27 \pm 0.27$ К) аномалии, твердофазный переход ($T_{\text{trs}} = 302.19 \pm 0.29$ К) и плавление ($T_{\text{fp}} = 307.50 \pm 0.19$ К) (рис. 1 (а)). Энтальпии аномалий колеблются в пределах от 0.11 до 0.37 кДж/моль и от 0.04 до 0.11 кДж/моль, соответственно, что можно объяснить метастабильным характером твердой фазы 4-ЭБФ. Кривая $C_{p,m}(T)$ дифенилацетилена содержит плавление (рис. 1 (б)).

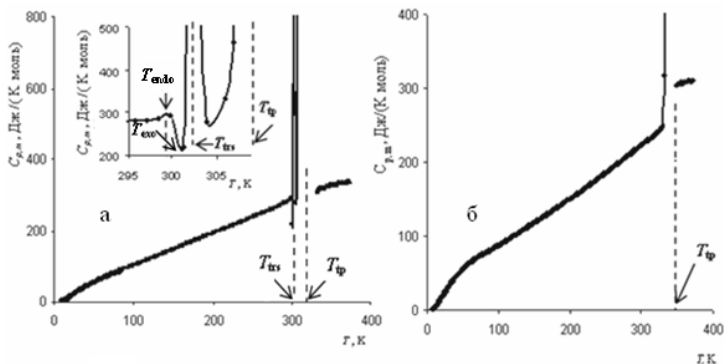


Рис. 1. Теплоемкость, $C_{p,m}$, 4-ЭБФ (а) и ДФАЦ (б) в зависимости от температуры.

Термодинамические характеристики плавления 4-ЭБФ и ДФАЦ и чистота веществ (99.86 ± 0.08 мол. % и 99.94 ± 0.04 мол. %, соответственно) опреде-

лены методом исследования депрессии температур плавления под влиянием примеси. Экстраполяцию теплоемкости соединений к $T \rightarrow 0$ К проводили по закону кубов Дебая. Рассчитаны основные термодинамические функции (изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса) для конденсированного состояния соединений в интервале температур 5—370 К. На основании этих величин и литературных данных по давлению пара и энтропии сублимации рассчитаны термодинамические функции ДФАЦ в состоянии идеального газа при $T=298.15$ К. Достоверность термодинамических функций ДФАЦ в идеальном газовом состоянии проверена сравнением абсолютной энтропии S_m° (calor), полученной на основе калориметрических данных, с рассчитанными величинами по аддитивным групповым вкладам Бенсона, Саабе и методом статистической термодинамики, используя молекулярные параметры на уровне теории функционала плотности B3LYP/cc-pVTZ. Проведенный анализ показал согласованность абсолютных энтропий, полученных тремя независимыми методами, что доказывает их достоверность. Энтропия 2-ЭБФ S_m° (gas) рассчитана по корреляционным уравнениям NIST, полученным на основе статистической термодинамики.

С использованием экспериментальных данных работы, теоретических значений энтропии 4-ЭБФ и литературных энтальпий образования рассчитаны функции образования 4-ЭБФ и ДФАЦ $\Delta_f S_m^\circ$, $\Delta_f G_m^\circ$ в кристаллическом и идеальном газовом состояниях. В ряду алкил производных бифенила (табл. 1) (литературные данные, 4-МБФ — 4-метилбифенил) $\Delta_f G_m^\circ$ (gas) увеличиваются в зависимости от числа атомов углерода в заместителе, что согласуется с молекулярной массой соединений. Из сравнения величин $\Delta_f G_m^\circ$ изомеров ЭБФ следует, что положение 4 более выгодно, энергия Гиббса изомеризации, $\Delta_{\text{iso}} G_m^\circ$ (gas) = 11.9 кДж/моль (с погрешностью 2%).

Таблица 1

Энергии Гиббса образования алкил ПБ, в конденсированном, $\Delta_f G_m^\circ$ (cond), и идеальном газовом, $\Delta_f G_m^\circ$ (gas), состояниях

Функции	4-МБФ	4-ЭБФ	2-ЭБФ
$\Delta_f G_m^\circ$ (cond), кДж/моль	234.2±2.6	235.3±3	272.6±2.8
$\Delta_f G_m^\circ$ (gas), кДж/моль	853.2±7.6	958.0±9.6	969.9±9.7

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д. х.н. Варущенко Р. М. и сотрудникам кафедры органической химии к. х.н. Решетовой М. Д., к. х.н. Борисовой Н. Е.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-08-00014-а).

РАСТВОРИМОСТЬ, РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА — ЭТАНОЛ — ЭТИЛАЦЕТАТ — ВОДА

Трофимова М. А.

аспирант, 2 год обучения

кафедра химической термодинамики и кинетики, химический факультет

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

maya.trofimova@chem.spbu.ru

д. х. н., профессор Тойкка А. М.

Возросший в последние десятилетия интерес к совмещённым реакционно-массообменным процессам, обусловленный их практической значимостью для разработки энерго- и ресурсосберегающих промышленных технологий, стимулирует теоретическое и экспериментальное изучение фазовых равновесий в системах с химическими реакциями. В основном, подобные исследования носят теоретический характер и посвящены реакционной ректификации, совмещающей химическую реакцию с фазовым переходом жидкость-пар [1, 2]. Помимо практического применения, изучение фазовых равновесий в системах с химическим взаимодействием вносит важный вклад в развитие фундаментальной термодинамической теории, предоставляя, например, новые данные о структуре и особенностях фазовых диаграмм и критических состояниях в многокомпонентных реакционных системах. Однако, следует отметить, что, несмотря на прикладную и фундаментальную значимость систем, совмещающих фазовый переход с химическим взаимодействием, экспериментальные данные о подобных системах относительно немногочисленны. Некоторые интересные экспериментальные результаты и подробное термодинамическое рассмотрение были недавно опубликованы в работах [3] и [4].

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования растворимости, равновесия жидкость-жидкость и критических явлений в системе с реакцией этерификации *уксусная кислота — этанол — этилацетат — вода* при 293.15 К. Получен ряд новых экспериментальных данных о ходе кривой растворимости для двух тройных подсистем с ограниченной растворимостью (*уксусная кислота — этилацетат — вода* и *этанол — этилацетат — вода*), для четверной системы *уксусная кислота — этанол — этилацетат — вода* на базе экспериментальных данных в тетраэдре составов построена поверхность растворимости. Также определены составы равновесных жидких фаз и критических точек как для четверной системы, так и для её тройных подсистем.

Литература:

- [1] Kenig E. Y., Bäder H. et al. *Chemical Engineering Science*, **56**, 6185—6193 (2001).
- [2] Sundmacher K., Kienle A. (Eds.) *Reactive Distillation — Status and Future Directions*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [3] Тойка М. А., Горовиц Б. И., Тойка А. М. *Журнал прикладной химии*, **81**, 234—240 (2008).
- [4] Toikka A. M., Toikka M. A. *Pure and Applied Chemistry*, **81**, 1591—1602 (2009).

**СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ
ALNTiO₄ И A₂LN₂Ti₃O₁₀ (LN=ND, LA, A=NA, K, LI)**

Уткина Т. Д.; Силуков О. И.

студент, 2 курс; аспирант, 2 год обучения

кафедра химической термодинамики и кинетики, химический факультет СПбГУ,

Санкт-Петербург, Россия

olegsilyukov@yandex.ru

д. х. н. проф. Зверева И. А.

Соединения $ALnTiO_4$ и $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln=Nd, La, A=Na, K, Li$) представляют собой сложные слоистые перовскитоподобные оксиды со структурой фаз Раддлесдена-Поппера. Подобные структуры интересны тем, что обладают рядом уникальных физико-химических свойств, таких как высокая ионная проводимость, колоссальное магнетосопротивление, каталитическая активность.

В последнее время подобные соединения вызывают значительный интерес из-за возможности применения их в качестве фотокатализаторов процессов разложения воды и органических соединений. В связи с необходимостью получения соединений с заданными физико-химическими свойствами возникает проблема разработки условий их синтеза [1] особенно с использованием принципов низкотемпературной химии для создания новых материалов на основе перовскитоподобных структур [2]. Важным процессом при использовании слоистых оксидов в качестве катализаторов является возможность интеркаляции молекул в межслоевое пространство, в частности молекул воды [3].

В данной работе представлены результаты исследования фотокаталитических свойств слоистых перовскитоподобных оксидов $ALnTiO_4$ и $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln=Nd, La, A=Na, K, Li$), синтезированных методами твердофазного синтеза и ионного обмена. Исследована кинетика выделения водорода из водных суспензий полученных фотокатализато-

ров с добавлением изопропилового спирта при облучении УФ-светом.

Литература:

- [1] I. A. Zvereva, O. I. Silyukov, A. V. Markelov, A. B. Missyul', M. V. Chislov, I. A. Rodionov, D. Sh. Liu. *Glass Physics and Chemistry*, **34**, 749—755 (2008).
- [2] M. Machida, K. Miyazaki, S. Matsushimab, M. Arai. *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 1433—1437 (2003).
- [3] I. A. Zvereva, O. I. Silyukov, M. V. Chislov. *Russian Journal of General Chemistry*, **81** (2011) in press.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВIFEVOX

Хисаметдинова В. В.

магистрант, 2 курс

Кафедра аналитической химии, химический факультет
УрГУ им. А. М. Горького, г. Екатеринбург, Россия.

hisametdinova-vi@mail.ru

к. х. н., ассистент Емельянова Ю. В.

Получение материалов для современных электрохимических устройств, таких как твердооксидные топливные элементы, газовые сенсоры и кислородные генераторы, требует тщательного изучения их транспортных свойств при определенных условиях. Твердые электролиты, применяемые в этих устройствах должны обладать высокой кислородно-ионной проводимостью при относительно низких температурах. К одним из перспективных материалов, обладающих этими свойствами, относятся соединения на основе $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

В работе представлены результаты исследования твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$, где $x=0.05—0.6$ ($\Delta x=0.05$), которые были синтезированы по стандартной керамической технологии, методом механоактивации и с использованием жидких прекурсоров. При механохимическом методе проводили изучение последовательности фазообразования с использованием метода РФА при ступенчатом увеличении времени воздействия (0.5, 2, 4, 6, 13, 23 минуты). В качестве промежуточных фаз при механохимическом синтезе ВIFEVOX образуются многочисленные и разнообразные ванадаты висмута, ванадаты железа. Конечный продукт после механообработки и 3-часового отжига при 873 К представляет собой γ -модификацию твердого раствора. Для структурной аттестации фаз, оценки дисперсности порошков были привлечены рентгеноструктурный анализ, полнопрофильный анализ Ритвелда, электронная микроскопия. Установлено, что данные твердые растворы относятся к высокотемпературной γ -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (Пр.гр. *I4/mmm*). Размер частиц синтезированных порошков определяли, исполь-

зую метод лазерной дифракции. Средний размер частиц находится в пределах 0.1—30 мкм. Исследована термическая стабильность образцов серии BIFEVOX в длительных циклах нагревания-охлаждения. Изучена плотность спекания керамических брикетов при различных температурах и методах прессования. Проведена оценка каталитической активности неспеченных гранулированных образцов проточным методом. На основании dilatометрических измерений рассчитаны коэффициенты термического расширения образцов.

Исследование транспортных характеристик полученных материалов в зависимости от термодинамических параметров среды проведено методом импедансной спектроскопии. Оценены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы ячеек. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости. Отмечены различия в проводимости образцов в зависимости от условий синтеза. Температурные зависимости электропроводности твердых растворов имеют прямолинейный вид, что говорит о стабильности данных образцов (Рис. 1). Смоделированы электрохимические ячейки, в которых в качестве электролита использовали твердый раствор $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-8}$, а в качестве электродов-сложные оксиды $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, смешанные с $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-8}$ в соотношении 2:1 по массе, соответственно. Использование в качестве электродов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, в отличие от платиновых, позволило увеличить электропроводность твердых растворов BIFEVOX, на порядок, во всем исследуемом температурном диапазоне.

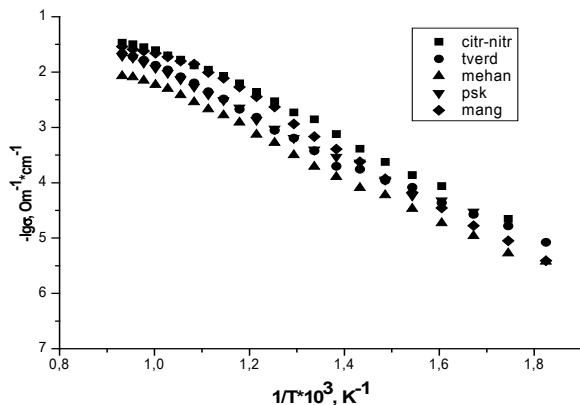


Рис. 1 Температурная зависимость электропроводности для изучаемых электрохимических ячеек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 годы»)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КАЛИКС [4]РЕЗОРЦИНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИОФОСФОРИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Хризанфорова В. В.

студент, 5 курс

кафедра органической химии

химический институт им. А. М. Бутлерова К (П)ФУ, Казань, РФ

KhrisanforovaVera@yandex.ru

к. х. н., Грязнова Т. В.

В настоящее время в литературе представлено большое количество металлокомплексов на основе каликсаренов, функционализированных фосфорорганическими фрагментами. Использование электрохимических методов синтеза комплексов металлов (0) на основе каликс [4]резорцинов в литературе не представлено, хотя в ряде случаев электросинтез имеет существенные преимущества [1, 2].

Целью настоящего исследования является разработка методов электрохимического синтеза комплексов никеля (0) на основе каликс [4]резорцинов, функционализированных тиофосфорильными фрагментами по нижнему ободу.

В исследуемой области потенциалов каликс [4]резорцины электрохимически не активны, о связывании резорцина с парой $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(0)}$ говорит смещение пиков восстановления при добавлении лиганда в раствор.

Продукты электрохимического восстановления охарактеризованы физико-химическими методами: ЯМР³¹Р, ИК. Полученные данные свидетельствуют о координации металла по атому серы тиофосфорильного фрагмента, с образованием комплекса с тетракоординированным Ni.



Электрохимический процесс формирования продуктов восстановления наблюдали методом электрохимической атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе с электрохимической приставкой в реальном времени с высоким разрешением. Изображения комплексов получены после высушивания подложки. Все продукты имеют сферическую форму. Эти результаты также подтвердились при изучении продуктов электрохимического восстановления в растворе методом динамического светорассеяния. Во всех случаях имеем узкое распределение частиц по размерам, что позволяет в дальнейшем использовать комплексы в качестве катализаторов различных процессов. Синтезированные комплексы были испробованы в реакциях восстановления водорода трифторуксусной кислоты. На циклических вольтамперограммах наблюдали появление новой каталитической волны свидетельствующей о связывании протона с комплексом Ni.

Таким образом, электрохимически синтезированы комплексы Ni (0)L, с узким распределением продуктов по размеру. Это позволяет использовать продукты электрохимического восстановления в качестве эффективных катализаторов.

Литература:

- [1] Будникова Ю. Г. Успехи химии, **71** (№ 2), 127—158 (2002).
[2] Jutand A. Chem. Rev., **108**, 2300—2347 (2008).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ВЫБОРУ АНИОННОГО СОСТАВА ПИТАТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ РАСТЕНИЙ

Шабан А. А.

аспирант, 2 год обучения
ИФОХ НАН Беларуси, Минск, Беларусь
antonina.shaban@gmail.com
д. х. н., академик, проф. Солдатов В. С.

Питательные растворы для растений включают ионы двенадцати элементов: N, P, S, K, Ca, Mg, Fe, Mo, B, Cu, Co, Na. Шесть первых компонентов — макроэлементов, присутствуют в растворах в количествах на 2—5 порядков, превышающих содержание остальных шести — микрокомпонентов. Известны сотни рецептов питательных растворов с одинаковым качественным составом, но различной суммарной концентрацией и соотношением концентраций ионов — различными питательными свойствами. Первоначальный состав питательного раствора был близок к экспериментально определенному составу почвенного раствора

наилучших естественных почв. Дальнейшие вариации их составов базировались не на количественных расчетах, а на основании общих знаний о потребностях растений в минеральных элементах, опыте и интуиции авторов.

Очевидно, что оптимизировать состав раствора по всем независимым переменным (концентрации 11 элементов) путем перебора, невозможно из-за огромного количества вариантов. Необходима основополагающая идея, позволяющая решить проблему иным способом. Попытка была сделана в работе [1], что привело к разработке ионообменных субстратов БИОНА и формулировке концепции биозон — многомерных областей составов растворов биогенных ионов, приемлемых для роста растений при фиксированной их общей концентрации. Внутри биозоны любое соотношение ионов удовлетворяет потребностям растений. Количественное строгое описание и оптимизация систем столь высокой мерности практически невозможны. С этой целью был принят ряд допущений [1, 2]:

- состав системы можно оптимизировать только по макрокомпонентам, при фиксированной общей концентрации и физиологически приемлемом микрокомпонентном составе, что снижает ее мерность до шести;
- состав системы по макрокомпонентам может быть представлен в виде двух множеств треугольных диаграмм Гиббса, так как из шести макрокомпонентов три являются катионами и три анионами.

Очертания биозон растворов в настоящее время неизвестны. В цитированной работе они были очерчены графически, как области максимального скопления экспериментальных точек составов, которые применялись разными авторами, и оказались пригодными для выращивания растений. Очевидно, эта область входит в состав реальной биозоны, однако литературных данных о том, как растут растения за ее пределами, нет.

На конкретном примере выяснить, могут ли растения успешно расти за пределами очерченной биозоны анионного состава, позволил биологический эксперимент. Исследованы 7 составов растворов одинакового катионного состава с общей концентрацией 4 мг-экв/л (рис. 1).

Показано, что в данном случае, биозона по анионам значительно шире, чем предполагалось. Определены ее крайние точки по линиям постоянного содержания указанных анионов в растворе (точки 1, 4, 10, рисунок 1). Результаты имеют большое практическое значение, так как расширяют возможности создания различных рецептов питательных растворов и определяют направления дальнейших исследований в данной области.

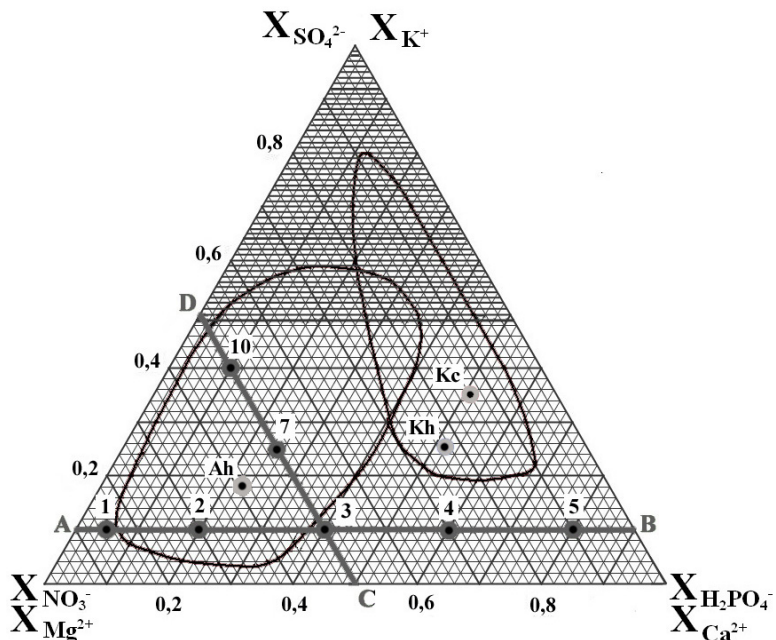


Рис. 1 — Составы экспериментальных растворов (в эквивалентных долях):
 K_c — по катионам; 1—5, 7, 10 — по анионам; K_h , A_h — раствор Хьюитта;
 AB, CD — линии постоянного содержания сульфат- и нитрат-иона

Литература:

- [1] Солдатов, В.С., Перышкина Н.Г., Хорошко Р.П. Ионитные почвы, Мн.: Наука и техника, 272 с (1978).
- [2] Солдатов, В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах, Мн.: Наука и техника, 360 с (1988).

ПОДБОР ЭФФЕКТИВНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ 2-МЕТИЛНАФТАЛИНА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВИТАМИНА К₃

Шиманская Е. И.

аспирант, 2 год обучения

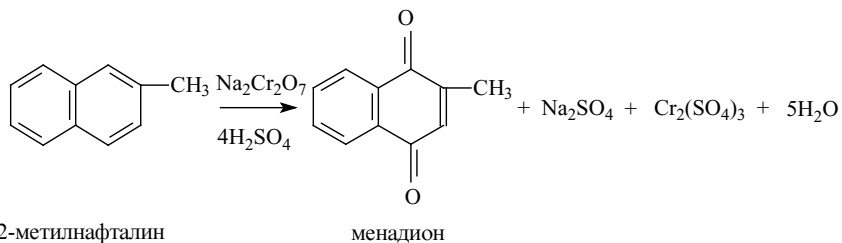
кафедра Биотехнологии и химии, факультет автоматизированных систем ТвГТУ,

Тверь, Россия

sulman@online.tver.ru

д. х. н., проф. Сильман Э. М.

Витамин К₃ (2-метил-1,4-нафтохинон, менадион) широко используется в медицине как препарат для повышения свертываемости крови и обладает более высокой антигеморрагической активностью по сравнению с природными витаминами К₁ и К₂. В промышленном масштабе менадион получают путем стехиометрического окисления 2-метил-нафталина высоко токсичным оксидом хрома (VI) в серной кислоте с выходом 40—50%. В данном процессе образуется большое количество побочных токсичных продуктов.



В современном тонком органическом синтезе прослеживается тенденция замещения традиционных стехиометрических способов каталитическими, которые гораздо более приемлемы как с точки зрения экологии, так и с точки зрения экономики.

Целью данного исследования является разработка гетерогенного катализатора и его применение в качестве катализатора окисления 2-метилнафталина для получения полупродукта витамина К — менадиона. Применение предлагаемого метода получения менадиона направлено на решение следующих задач: 1) получение высокого выхода целевого продукта 2) отсутствие опасных побочных продуктов.

В данном исследовании в качестве такой системы предлагается использовать каталитические системы на основе органических и неорганических

носителей импрегнированных наночастицами переходных металлов, что позволит существенно повысить выход и селективность процесса. Окисление с использованием наноструктурированных каталитических систем не дает токсичных побочных продуктов и проводится в обычных стеклянных реакторах в токе воздуха.

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТОВ

Яшин А. Г.; Михайлов Е. Д.

аспирант, 1 год обучения; студент, 3 курс
кафедра химии, физико-технический факультет
СГТУ, Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77
yashinag@mail.ru
д. х. н., профессор Михайлова А. М.

В настоящей работе представлены исследования плёнок на основе сополимеров акрилатов из водных и неводных сред. Синтез сополимеров проведён смешиванием полимеров при комнатной температуре в присутствии эмульгаторов при иницировании персульфатом аммония.

Полученные мембраны толщиной 0,03—0,5 мм, оптически прозрачны, химически устойчивы к концентрированным растворам щелочей, азотной, серной, соляной кислот, растворимы в уксусной кислоте. Допустимая температура нагревания — до 333 К. Прочность на

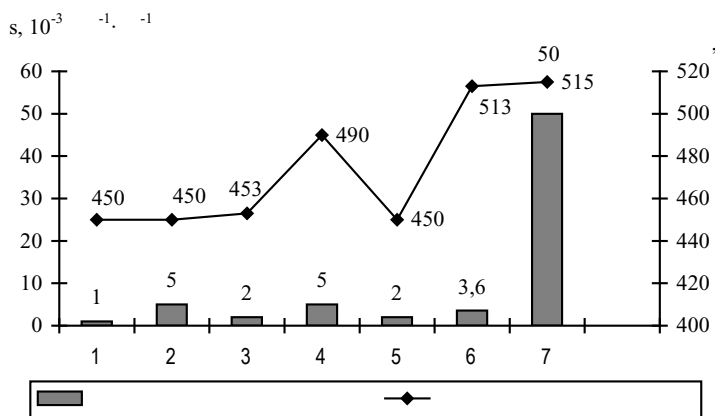
Рис. 1. Влияние способа получения акрилатных полимерных пленок на их свойства: 1 — БА-стирол-МАК с внедренным АПАВ; 2 — БА-МА-МАК с внедренным АПАВ; 3 — БА-МА-МАК с внедренным КПАВ; 4 — БА-МА-МАК с внедренным КПАВ; 5 — БА-МА-МАК с добавкой фосфорномолибденовой кислоты; 6 — АК-стирол-МАК; 7 — АК-стирол-МАК с добавкой фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК) в ТГФ

Акриловые сополимеры анионного характера гетерополикислотами модифицировать не удаётся. Сополимеры катионного характера (БА-МА-МАК) в присутствии сульфогетерополикислоты ФВК обладают хорошей электропроводимостью (см. рис. 1).

Плёнки, полученные из акрилатной эмульсии сополимера АК — стирол — МАК из неводных растворителей (толуол, бензол, изопропилацетат) с добавлением тетрагидрофурана имеют удельную электропроводность $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при толщине плёнки 0.05 мм.

Для приготовления мембран используются растворители, способные образовывать наночастицы ТГФ, образующие суспензии с ФВК. Добавка

такой суспензии к вышеуказанной эмульсии повышает электропроводность до $5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. 1).



В результате проведённых исследований установлено, что акрилатные сополимерные мембраны, полученные из водных эмульсий анионного и катионного характера, можно рассматривать как твёрдые полимерные электролиты. Катионные можно модифицировать добавками гетерополикислот до 1%, что улучшает физико-химические свойства. Оптимальное содержание влаги в пленке, полученной из водного электролита, — 18%. Наиболее перспективными для применения являются сополимеры акрилатов катионного характера.

Секция 5

История химии

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Вторник, 19 апреля

РОЛЬ ЛОМОНОСОВА В СУДЬБЕ АКАДЕМИЧЕСКОЙ ГИМНАЗИИ

Папиева И. С.

студент 1 курса магистратуры, кафедра аналитической химии
Химический Факультет СПбГУ
papieva_irina@mail.ru
д. х. н., проф. Карцова А. А.

Академическая Гимназия — первая в России светская средняя общеобразовательная школа, основанная в Петербурге в 1724 г. при Академии Наук.

Важным периодом в истории Гимназии стали годы руководства ею М. В. Ломоносовым (1758—1765 гг.). К тому времени положение дел в учебном заведении было достаточно плачевным. Ломоносов со свойственным ему рвением принялся за установление порядков.

В первую очередь, им был составлен «Проект регламента Академической Гимназии», где на основе личного студенческого опыта и позднейших наблюдений он излагает свой взгляд на то, кого, чему и как должно учить в Академической Гимназии. Ломоносов считал, что «гимназия является первой основой всех свободных искусств и наук. Из нее, следует ожидать, выйдет просвещенное юношество: молодые люди должны приучаться там к правильному образу мышления и добрым нравам» [1]. Благодаря «Регламенту» мы сегодня имеем возможность проследить идеи и принципы Ломоносова как педагога. Он лично составлял учебные планы, в которых стремился не только к получению гимназистами разностороннего образования, но и приобщению детей к духовным ценностям прошлых веков, развитию их любознательности, творчества [2]. Да, избежать при этом перегрузки учащихся — задача довольно сложная. Но и этот аспект был в поле зрения М. В. Ломоносова. Будучи небезучастным руководителем, он входил во все подробности гимназического обуче-

ния, вплоть до бытовых: пищевое довольствие учеников, условия проживания вдали от родных, их воспитание [3].

В данной работе обобщены сведения о роли Ломоносова в судьбе Академической Гимназии. Именно в ее развитии он видел важнейшие условия процветания академической науки в России.

Литература:

- [1] Ломоносов М. В., Полное собрание сочинений, Т. 9—10 (1955).
- [2] Балашов Е. М., Иодко О. В., Прохоренко Н. С.; под ред. Тишкина Г. А., Материалы по истории Санкт-Петербургского университета XVIII в.: Обзор архивных документов (2001).
- [3] Бобровникова В. К., Педагогические идеи и деятельность М. В. Ломоносова (1961).

М. В. ЛОМОНОСОВ И ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНОГО СТЕКЛА

Сиротов В. В.

магистрант 1 курса,
кафедра химии твёрдого тела, химический факультет, СПбГУ,
Санкт-Петербург, Россия
sirotov_vasilii@mail.ru

Естественное стекло известно человеку с древнейших времён. Наконечники стрел, ножи и т. п., изготовленные первобытным человеком из природного вулканического стекла (обсидиана), были найдены в самых различных местах земного шара. Так, например, Египет долгое время являлся центром стеклоделия вплоть до нашей эры; его стеклянные изделия вывозились во многие другие страны. Стеклоделие было развито также в странах Ближнего Востока, в частности в Сирии и Финикии, а также в Причерноморье [1].

Важнейшую роль в развитии стеклоделия в России сыграл государственный стекольный завод, заложенный Петром I в первые годы 18 века на Воробьевых горах под Москвой и к середине 18 века вместе с Ямбургскими заводами переведён в Петербург [2]. Завод этот стал образцом для всех других стекольных предприятий страны, подлинной школой для русских мастеров стекольного дела и лабораторией освоения новой техники. В его работе принимали в разное время участие видные русские специалисты в области искусства, науки и техники, в их числе был М. В. Ломоносов. Именно Ломоносову удалось заложить основу производства не простого, а цветного стекла уже в 1748 году, когда он организовал при Петербургской академии наук лабораторию, в которой проводил опыты с окрашиванием стекла, лично варил смальту, разработав палитру цветной стеклянной мозаики.

Получив весьма интересные данные, основанные на практических исследованиях, Ломоносов опубликовал свои труды, после чего сам финансировал проект по созданию стекольного завода и уже в 1753 году была построена для производства цветного стекла Усть-Рудицкая фабрика (недалеко от Петербурга). Из сваренной здесь смальты Ломоносов и его ученики выполнили ряд мозаичных произведений, в числе которых грандиозная цветная мозаичная картина «Полтавская баталия» (1762—1764) [3].

Литература:

- [1] Морозов А., Михаил Васильевич Ломоносов 1711—1765, (1952).
- [2] П. Д. Саркисов, В. Д. Казаков, Технология стекла и стеклодувные работы, 216 с. (1968).
- [3] Горчаков Г. Н. Баженов Ю. М., Строительные материалы, 688 с. (1986).

О ХУДОЖЕСТВЕННОМ ШЕДЕВРЕ М. В. ЛОМОНОСОВА

Ошкодёрв Е. А.

студент, 2 курс

Кафедра химии та методики преподавания химии,
естественный факультет ПНПУ им. В. Г. Короленка
telkien@mail.ru

к. х. н., доц. Джурка Г. Ф.

Одно из лучших творений выдающихся произведений русского мозаичного искусства XVIII в., неразрывно связанное с именем Михаила Васильевича Ломоносова, картина «Полтавская баталия».



Мозаика М. В. Ломоносова «Полтавская баталия»

Начало работы над картиной «Полтавская баталия» относится к последним числам мая 1762 г. После продолжительного упорного, исключительно напряженного творческого труда Ломоносова и его учеников она была полностью закончена и подготовлена к экспозиции в декабре 1764 г.

Об этом Ломоносов писал М. И. Воронцову: «мозаичное изображение Полтавской победы уже в марте месяце составлением окончено и теперь на месте отшлифовывается» [1]. Таким образом, за чрезвычайно короткий срок — два с половиной года — была создана огромная по своим размерам и блестящая по исполнению мозаичная картина.

Об окончании картины Ломоносов представил Сенату в конце 1764 г. отчет и в нем, в частности, сообщил, что на изготовление «Полтавской баталии» израсходовано 16226 руб. О ее внешнем виде он писал, что мозаика набрана на медной сковороде, укрепленной с оборотной стороны железными полосами и заключенной в чеканную медную, покрытую червонным золотом раму, в габариты которой включена икона «Апостол Павел». Обрамление картины вместе с иконой и картушами по характеру рисунка и богатству отделки соответствовало направлению искусства того времени.

Сюжет мозаики — окончание исторической битвы русских войск со шведами под Полтавой. Сражение еще не закончено, но дух шведских войск уже надломлен и победа над ними уже предрешена.

Прежде всего для набора мозаики была приготовлена медная сковорода на металлической основе, вес которой достигал около двух тонн. Она была установлена на деревянном станке, приводимом в движении (наклоны, повороты) посредством системы блоков. Это приспособление было сконструировано Ломоносовым для удобства набора и обозрения в процессе исполнения мозаики.

В качестве художественных материалов для изображения оригинала или картона Ломоносовым были собраны и приобретены гравюры, картины на батальные темы, существовавшие до этого картины на одноименные темы («полтавские баталии»), изображения кавалерийских схваток и др. В частности, среди художественных аналогов, служивших Ломоносову для исполнения мозаики, были живописные полотна художников, запечатлевших наиболее яркие страницы из истории Великой Северной войны.

Также важно то, что прямых указаний на то как картина набиралась, достоверных данных нет.

Известно то что Я. Я. Штелин якобы просил Ломоносова «не начинать мозаики с этой жалкой картины...» [1], обещал вызвать из Италии квалифицированного живописца на исторические темы, который напишет картину на сюжет «Полтавской баталии» и другие картины, отражающие наиболее значительные события из жизни и государственной деятельности Петра I.

Но Ломоносов, видимо отклонил предложения. И второй предполагаемый вывод, что из содержания заключительной части записки Я. Я. Штелина, оригиналом для набора мозаики «Полтавская баталия» служила картина, написанная учениками Ломоносова под его руководством.

Созданное великим русским ученым того времени на тему знаменательного для России исторического события Петровской эпохи — сражения между русскими и шведскими войсками под Полтавой в 1709 г. — монументальное панно отличается насыщенным содержанием, свежей красочностью, интересной композицией, своеобразным и оригинальным исполнением.

Следует отметить, что в созданной по его инициативе и настоянию первой в России химической лаборатории в начале 1749 г. Ломоносов приступил к выполнению широко задуманной программы научных исследований по теории цветов — получению различных по назначению сплавов цветных стекол. Эту научную работу Ломоносов проводил не мерами случайного экспериментирования, а методом научного исследования, при котором имели место сопоставление результатов опытных данных, экспериментирование для подтверждения научных выводов, производство опытных плавок для установления влияния компонентов на цветность стекла и т. д. Можно полагать, что количество плавок, проведенных Ломоносовым в химической лаборатории, исчислялось сотнями, поскольку он пользовался исходными компонентами, количество которых превышало 50—60.

В том же году Ломоносов писал в академическую канцелярию: «трудился в деле крашения разных стекол, как для исследования теории о цветах, так и для разных употреблений оных в финифтяном деле, в чем имеется нарочитый успех...» [2].

Результаты научно-экспериментальной деятельности Ломоносова в этой области не замедлили сказаться. Во второй половине 1752 г. рецептура и технологические условия получения цветных стекол были настолько изучены, что представилась практическая возможность получения прозрачных и «глухих» стекол разных цветов и оттенков.

При этом можно подытожить, что в 2009 г. в Полтаве проходило празднование 300-летия Полтавской битвы, и было в музеях представлено много мозаичных работ, картин на военную тематику между шведскими и русскими войсками, что напоминали нам картину «Полтавская баталия». Все эти работы выполнялись авторами в духе им положенной творческой деятельности Михаила Васильевича Ломоносова.

Литература:

- [1] М. И. Бунин, Мозаика М. В. Ломоносова «Полтавская баталия», 3—57 с. (1961).
[2] М. В. Ломоносов, Сборник статей и материалов т. 6, 136—140 с. (1965).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ВТОРНИК, 19 АПРЕЛЯ

РАБОТЫ М. В. ЛОМОНОСОВА ПО АНАЛИЗУ РУД И МИНЕРАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЗОЛОТО И СЕРУ

Янюк А. С.

студент 1 курса магистратуры, кафедра аналитической химии

Химический Факультет, СПбГУ

nataliya_10.65@mail.ru

старш. преп., Калинин Е. О.

Среди научных работ М. В. Ломоносова выделяется своеобразный цикл исследований, обнимающих три близкие дисциплины: минералогию, геологию и горное дело. Ломоносов был убежден, что недра нашей земли чрезвычайно богаты полезными ископаемыми — от «металлов, золота, серебра и протчих... и даже до изумрудов, яхонтов, алмазов». Поэтому он так стремился организовать повсеместный сбор образцов минералов.

Совершенно необходимым считал он подготовку квалифицированных «рудознатцев». Сам не раз занимался сбором образцов. Используя прежний опыт и новые наблюдения, хотел составить «правила и приметы рудным местам по прииску много точнее, нежели ныне известны» [1].

Его многочисленные усилия также были направлены на обобщение полученных им геологических фактов и знаний. В своей книге «Первые основания металлургии» Ломоносов наиподробнее образом дал характеристику каждому из известных ему металлов и минералов, их физическим и химическим свойствам.

Большое внимание Ломоносов уделял золоту. Распознавание его среди других металлов, способы отделения от примесей, а также наиважнейшие свойства описаны ученым очень подробно и четко [2].

Также ученый уделял большое внимание свойствам серы, которую он относил к «жирным минералам». Вначале, как для каждого металла или минерала, описанного в представленной выше книге, Ломоносов подробно излагал качества, присущие сере. Знать их необходимо для того, чтобы уметь отличать её от других видов минералов, а также для того, чтобы знать, на что она годная. Какие свойства придаст она материи, будучи смешанной с ней.

Вклад М. В. Ломоносова в развитие минералогии, геологии и металлургии был огромен. Им был составлен каталог по описанию руд и минералов, находящихся на всех российских заводах. Этот каталог положил начало его дальнейшим работам в данной области.

Литература:

- [1] Под ред. С. И. Вавилова, Полное собрание сочинений М. В. Ломоносова, Т. 5, 351—504 с. (1954).
- [2] Т. М. Белявский, ... Всё испытал и всё проник, 33—53 с. (1990).

ХИМИЯ В МИРЕ ХЛЕБОПЕЧЕНИЯ

Пастухов А. С.

Postgraduate student, last year
School of Chemistry, Food Biosciences & Pharmacy
Department of Food Biosciences,
University of Reading, Reading, UK
artem.pastukhov1984@gmail.com
Professor of Food Bioprocessing K. Niranjan

Процесс хлебопечения является сложным явлением, сочетающим в себе теплофизические и физико-химические процессы. Химическая сторона мира хлебопечения представляет интерес потому, что с ней люди сталкиваются в своей повседневной жизни практически ежедневно, но не придают этому значения. Основные ингредиенты, используемые при производстве хлебобулочных изделий: мука, дрожжи, сахар, жир, витамин С, пищевая сода, хлебопекарные порошки, яйца, поваренная соль, при приготовлении различного рода выпечных или хлебобулочных изделий рассматриваются как обычные компоненты, а не как химические вещества, вступающие в реакцию друг с другом.

Реакции химического взаимодействия рассматриваются в докладе, и обсуждается их влияние на качество конечного продукта. Разные количественные отношения различных составляющих рецептуры по-разному воздействуют на протекание этих реакций и поэтому интересны с точки зрения получения продукта с различными свойствами. На предприятиях хлебопекарной промышленности весь комплекс задач по получению продукта отвечающего нормативным документам решается технологами химических лабораторий.

Естественно помимо химического превращения ингредиентов в конечный продукт особое место занимают физико-химический и теплофизический аспекты, например в процессах замеса, расстойки, выпечки и охлаждения

ния. Эти процессы также рассмотрены в докладе

Литература:

- [1] Nicolau K. C., Montagnon T. *Molecules that changed the World*. Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany
- [2] Pastukhov A. S., Dogan. H. Effect of kneading speed on thermo mechanical properties of flour doughs. *Kansas State University, Manhattan, KS, U. S. A. Cereal Foods World* 55: A63, 2010
- [3] Pylar E. J., Gorton L. A. *Baking Science and Technology*. Volume 1. Sosland Publishing Co, Kansas City, KS U. S. A. 2008

**SIGNIFICANCE OF GERMAN UNIVERSITIES IN THE FORMATION
OF THE CHEMISTRY IN RUSSIA. MIKHAIL VASILYEVICH
LOMONOSOV**

Galkina O. S.

master student, 1st year
department of organic chemistry, faculty of chemistry
SPBU, St-Petersburg, Russia
e-mail: Olesya.Galkina.88@googlemail.com
Prof. Dr. Rodina L. L.

In 1736 a student of Academic university Mikhail Lomonosov who had a good command of Latin was sent to Germany for a thorough study of mathematics, physics, chemistry and geography at Marburg university, and then for a study of metallurgy and mining engineering by a famous Saxon metallurgist Johann Henckel in Freiberg [1,2].

After his return to Petersburg in 1741 and getting a rank of Academician in 1745, Lomonosov submitted his physicochemical papers to the Academy of Sciences and started a hard work of nature sciences development in Russia.

It was Lomonosov who based the molecular-kinetic theory and gave an urge for its progress disproving the fluid theory. Lomonosov created a manuscript "Element of Mathematical Chemistry" where he stated a programme of his future physicochemical investigations accentuating an application of the corpuscular theory of substance to chemistry.

It can be stated Lomonosov caught the phenomena of mesomerism having pointed that different ways of atom bonding give two qualitatively different compounds. M. V. Lomonosov introduced quite a number of scientific concepts and terms those are used up to now: thermometer, formulae, elasticity, diffraction, sublimate, ether. He started to practice a compound purification in a laboratory work, an accurate weighting (to within 0.0003g) which he used in his chemical

laboratory. Being founded in 1748, it was the first chemical laboratory in Russia and the first research one in general.

Lomonosov's educational activity summit is a project development of Moscow State University where he was a lecturer for a while.

Lomonosov's period in pedagogy and education, particularly a chemical one, is called a new period of Russian education.

References:

- [1] Menshutkin B. N. Biography of Mikhail Vasilyevich Lomonosov, 3 ed., M.-L.: Publ. Acad. of Science (1947);
- [2] Chernyakhovsky F. I. Mikhailo Vasilyevich Lomonosov, 1711—1961, Arkhangelsk book publ. (1961).

УЧИТЕЛЯ ЛОМОНОСОВА

Ледовская М. С.

студент I курса магистратуры, кафедра Органической химии,
Химический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: silver_moon55@mail.ru

Как известно, Михаил Васильевич Ломоносов родился в крестьянской семье. Его отец занимался рыбным промыслом и нередко совершал большие морские поездки. Мать Ломоносова, умершая очень рано, была дочерью дьякона. Отец, по отзыву сына, был по натуре человек добрый, но «в крайнем невежестве воспитанный».

Лучшими моментами в детстве Ломоносова были, по-видимому, его поездки с отцом в море, оставившие в его душе неизгладимый след. Нередкие опасности плавания закаляли физические силы юноши и обогащали его ум разнообразными наблюдениями. Влияние природы русского севера легко усмотреть не только в языке Ломоносова, но и в его научных интересах: «вопросы северного сияния, холода и тепла, морских путешествий, морского льда, отражения морской жизни на суше — все это уходит далеко вглубь, в первые впечатления молодого помора».

Его окружали предания о великих делах Петра Великого, которых и доселе немало сохранилось на севере. Еще от матери Ломоносов научился читать и получил охоту к чтению; позднее она, по-видимому, была подержана в нем поморами-старообрядцами. Рано, по-видимому, зародилось в Ломоносове сознание необходимости «науки», знания. «Врата учености» для него делаются добытые им книги: «Грамматика» Смотрицкого, «Арифметика» Магницкого, «Стихотворная Псалтырь» Симеона Полоцкого.

В Москву Ломоносов ушел с ведома отца; один из местных крестьян поручился даже во взносе за него податей; но, по-видимому, отец отпустил его лишь на короткое время, почему он потом и числился «в бегах».

В «Спасские школы», то есть в Московскую славяно-греко-латинскую академию, Ломоносов вступил в 1731 г. и пробыл там около 5 лет. В научном отношении она принесла ему немалую пользу: он не только приобрел вкус к научным занятиям, но и изучил латинский язык, ознакомился с тогдашней «наукой», хотя и в обычной для того времени схоластической форме разных «пиитик», «риторик» и «философий».

Другим счастливым фактом ранней жизни Ломоносова был вызов со стороны Академии Наук 12 способных учеников «Спасских школ». В 1736 г. трое из них, в том числе Ломоносов, были отправлены Академией Наук в Германию, для обучения математике, физике, философии, химии и металлургии. За границей Ломоносов пробыл пять лет: около 3 лет в Марбурге, под руководством знаменитого Вольфа, и около года в Фрейберге, у Геннеля; год провел в переездах.

Из Германии Ломоносов вынес не только обширные познания в области математики, физики, химии, горном деле, но в значительной степени и общую формулировку всего своего мировоззрения.

Литература:

- [1] Меншуткин Б. Н. «Михайло Васильевич Ломоносов. Жизнеописание», 4 изд., 1912 (160 с.)
- [2] Морозов А. А. «М. В. Ломоносов», М.: Мол. гвардия, 5 изд., 1965 (57 с.)
- [3] Безбородов М. А. «М. В. Ломоносов и его работа по химии и технологии силикатов», М.-Л.: Издательство АН СССР, 1948.

Авторский указатель

- Абрагина Е. А. 310
Абрамовская Е. А. 524
Авагимова Н. В. 521
Агапова Я. В. 290
Агафонова Е. В. 523
Агафонова Л. Е. 491
Адамова Е. М. 59
Аксенов И. А. 524
Акчурун С. В. 493
Алексеева Е. П. 507
Алешин Н. С. 38
Алиев С. Б. 312
Андреев И. Е. 308
Аниськова Т. В. 329
Антоненко Т. А. 195
Аринова А. Е. 314
Аскерка М. С. 515
Ахметшина Д. З. 466
Баврина О. С. 197
Базанова М. А. 172
Бакулина О. Ю. 315
Балыгина А. М. 301
Бауман М. А. 292
Белабенко А. С. 317
Белецкая А. В. 525
Беликов М. Ю. 270
Белоусова О. А. 319
Бельгибаева А. М. 321
Бенедюк А. В. 61
Блаженникова И. В. 25
Блинова Ю. Н. 62
Боборико Н. Е. 187
Болдашевский А. В. 323
Болдин М. С. 260
Большаков Д. С. 63
Бондарь О. В. 442
Бредихин Р. А. 324
Бугров А. Н. 484
Булатова А. В. 34
Булатов Е. Ю. 328
Буровихина А. А. 526
Бурухина О. В. 329
Быховцова Ю. В. 326
Бычкова А. А. 65
Бычкова А. А. 568
Вальковская К. А. 308
Васильева Е. В. 330
Васютин О. А. 528
Васютинская А. В. 331
Ваулина Д. Д. 198
Вахнович А. В. 200
Веремеева П. Н. 332
Вершинин Д. А. 294
Викулова Е. С. 162
Викулова М. А. 176, 217
Вильданова З. Р. 335
Волоскова Е. В. 539
Воронин В. В. 333
Вохмянина Д. В. 67
Вошинский Р. В. 530
Вячеславов А. В. 68
Габдурахманова Э. М. 69, 71
Гаджиев О. Б. 532
Галагудза М. М. 244
Галочкин Д. В. 334
Гамулецкая О. А. 208
Гапанькова С. Н. 534
Гарипова З. Р. 536
Гвоздев Г. А. 537
Гейбо Д. С. 34
Герасимова Л. С. 209
Гиниятуллина Э. Х. 335
Глебова Ю. А. 336
Глуздилов И. А. 404

- Глызина Т. С. 71
Голобокова Т. В. 337
Головешкина О. В. 340
Гончарова А. А. 41
Горбунова Е. Г. 341
Горбунов А. О. 211
Горбунов Ф. К. 539
Горчаков Э. В. 69
Горшкова Е. Н. 181
Гребешков В. В. 541
Гринёв В. С. 319
Грошева Д. С. 279
Губаль А. Р. 28
Гулай Т. В. 343
Гулий Н. С. 345
Гунина А. О. 156
Гусевская К. В. 347
Густова А. В. 626
Давидович П. Б. 202
Давидьян А. Г. 174
Даутова Р. М. 543
Дацкевич А. А. 547
Дацкевич О. А. 545
Демакова М. Я. 349
Демина Е. В. 74
Джевага Н. В. 549
Дмитрук Ю. В. 351
Доброхотова Е. В. 203
Долынская Л. В. 418
Доровских С. И. 158
Дроздов А. С. 353
Дубинина Т. В. 271
Дунаев А. М. 205
Егорова О. С. 30
Ермолаев А. В. 169
Ершов М. А. 275
Ефремова А. А. 76
Жабина А. А. 354
Жданов А. А. 78
Жиенбаева Д. Р. 355
Жорова Ю. В. 551
Журавлёва Г. А. 79
Журавлёва К. А. 81
Журавлев О. Е. 356
Завьялова М. С. 357
Завьялов К. В. 273
Задорожная О. А. 82, 359
Захарова Ю. А. 553
Зеров А. В. 345
Золотарева Е. В. 382
Золотых А. Н. 215
Зубрицкий Д. М. 361
Зулхарнай Р. Н. 363
Зыков А. В. 84
Зыкова О. В. 422
Иванишин С. И. 554
Иванов А. В. 304
Иванов Д. А. 503
Иванов Д. М. 364
Иванюха Л. М. 555, 557
Иващук А. С. 456
Ильгач Д. М. 292
Ильина Е. С. 365
Ильиных Е. С. 367
Ионова М. А. 369
Казакова А. Н. 371
Казакова Е. В. 86
Каймиева О. С. 501
Канунов А. Е. 181
Карандина О. А. 559
Карпов С. В. 296
Каряка Н. С. 216
Каунова К. Ю. 87
Кинжалов М. А. 374
Киселев А. Е. 154
Клешева А. Р. 375
Кобелев А. И. 560
Ковалева Д. С. 176, 217
Ковалева С. А. 275
Ковынёва Н. Н. 561

- Колесникова С. С. 89
Кольчевская И. В. 592
Кондрашина А. В. 91
Конева А. С. 486
Конищева Е. В. 92
Коптель А. В. 94
Корвинсон К. В. 219
Королева И. А. 376
Королёв Д. В. 562
Королев С. И. 563
Корчагина Т. К. 389
Костина Э. Т. 178
Котлова Е. С. 378
Котолевич Ю. С. 565, 585
Котряхов И. А. 567
Кочура Д. М. 221
Кравец А. В. 568
Красилин А. А. 570
Крачко Т. В. 179
Кривошеева О. А. 96
Критченков И. С. 223
Кудашев С. В. 224
Кузнецова И. С. 97
Кузнецов В. А. 225, 297
Кукло Л. И. 227
Кулакова Ю. С. 99
Куликова В. А. 380
Куляева Е. А. 382
Куляшова А. Е. 384
Курандина Д. В. 386
Курапова О. Ю. 494
Курносов Н. М. 287
Кутузова М. Е. 151, 228
Лаврухин Д. К. 76
Ларина А. Г. 387
Ларионов М. И. 572
Ларичева Ю. А. 164
Ледовская М. С. 652, 307
Липовская И. В. 270
Лисовская А. Г. 574
Лицис Е. О. 133
Лобанов А. Н. 388
Лобанова Н. А. 388
Лобасенко В. С. 389
Лобинский А. А. 231
Логунов Л. С. 232
Лопатников А. И. 47
Лумпов А. Е. 391
Лухнович А. В. 54
Ляпунова А. Г. 393
Мажукина О. А. 423
Майданник В. А. 576
Макарова М. В. 519
Маклаков С. С. 234
Максимова В. Н. 306, 394
Малинина Ю. В. 395
Мальцев Д. А. 577
Мандалова Б. М. 235
Манин А. Н. 578
Маркович В. Ю. 397
Марочкин И. И. 517
Мартыненко Е. А. 399
Мартыч Ю. 101
Марченко Д. А. 400
Матвеева А. А. 402
Матвеева Н. А. 104, 415
Матусевич О. В. 404
Маулиева А. Ф. 237
Мацюк Н. В. 579
Маякова М. Н. 239
Медведева А. Ю. 407
Медведев Д. В. 581
Медведев Ю. Ю. 406
Мединская К. Ю. 33
Мелехова А. А. 240
Мелешко Т. К. 292
Мечтаева Е. В. 583
Миляева О. Ю. 584
Минаева Е. В. 409
Миндич А. Л. 411

- Минь Тхи Тхао 412
Мироненко О. О. 585
Митичкина А. А. 277
Михайлова М. С. 102
Михайлов А. Н. 249
Михайлов В. Н. 413
Михайлов Д. А. 241
Михайлов Е. Д. 597, 642
Михайловская А. А. 587
Михайловская З. А. 589
Михалюк А. Н. 103
Михеева Э. Р. 181
Мишина А. А. 104, 415
Монахова Ю. Б. 89
Морозова Е. В. 417
Морозова Т. Е. 106
Морозов Е. Г. 590
Мороз П. Н. 406
Мосина А. Г. 49
Москвина Е. Н. 592
Мурко А. Ю. 191
Мухамедзянова Д. Ф. 514
Мышенков М. С. 168
Нагорнова Т. В. 330
Назаров Д. В. 243
Найден С. В. 107
Наумышева Е. Б. 244
Небесный Р. В. 351
Нечаев Д. А. 357
Николаев А. В. 109
Нилов Д. Ю. 594
Нистратов А. В. 434
Новик Н. Н. 496
Новожилов Е. П. 597
Оболенская Л. Н. 183
Объедкова Е. В. 110
Огар Г. О. 418
Огиенко М. А. 193
Омельченко О. Д. 599
Орлов С. Н. 246
Осипов А. В. 234
Ошин Е. С. 601
Ошкодёрлов Е. А. 646
Панин Д. О. 111
Панкратова Н. М. 602
Папиева И. С. 113, 644
Паращенко И. И. 114
Пастухов А. С. 650
Первова М. Г. 312
Пестакова Л. В. 420
Петрова А. В. 116
Пивнева Е. Е. 302
Пирязев Д. А. 162
Пискунова О. В. 422
Питык А. В. 117
Платонова А. Г. 423
Погорелова Е. С. 118
Погосова М. А. 247
Погребная Д. А. 120
Подзорова А. С. 603
Подсекина Е. П. 605
Поздеев В. А. 424
Политова Е. Д. 197
Поляков С. Н. 607
Пономарёв И. А. 508
Попова Е. 122
Попова С. А. 426
Потарикина К. С. 609
Потолицына В. Е. 42
Предзымырская Л. М. 554
Приходько О. Ю. 611
Пролубников Т. И. 429
Протасова И. Д. 123
Прохорова Е. В. 430
Птицкая С. А. 114
Птицына А. А. 511
Пугачев М. В. 281
Пугачук Т. А. 432
Пыльнов Д. В. 434
Пысына М. В. 124

- Разгоняев А. О. 288
Ракитина О. В. 436
Ревин М. В. 437
Родина Л. Л. 406
Родионов И. А. 555, 583
Родионов П. В. 36
Романова Т. Е. 126
Ростовский Н. В. 439
Руденко А. О. 128
Савинов С. С. 31
Савичева Е. А. 285
Сагитова А. В. 442
Садькова К. Ф. 613
Самарина Т. О. 52
Самаров А. А. 615
Саморукова М. А. 312
Сарычева Н. С. 500
Сатпаева Ж. Б. 443
Сафина Г. Д. 617
Сафиуллин Р. Л. 447
Сафонов С. В. 627
Сафроненко М. Г. 197
Сафронов С. П. 445
Сахаров Н. В. 260
Сахаутдинова Р. А. 447
Секретарева А. Н. 57
Селифонова Е. И. 124
Семитут Е. Ю. 166
Сергеев Д. Н. 160
Середа В. В. 618
Силантьева Е. А. 336
Силуков О. И. 634
Симонова М. В. 262
Сиротов В. В. 620, 645
Скворцова Н. В. 448
Сладкова А. А. 621
Слободчакова Е. К. 375
Смелова Н. А. 249
Сметанин И. А. 439
Смирнова Е. С. 488
Смирнова Е. С. 150
Смирнова З. Б. 130
Смирнов С. В. 27
Снесарев С. В. 55
Соболева Ю. В. 451
Соболев П. С. 449
Соловьев Н. Д. 25
Солоненко А. П. 251
Спиридонов И. Г. 44
Старикова А. А. 623
Старикова Т. А. 624
Старковский К. И. 420
Степанова М. А. 165
Степанов В. Н. 625
Степачева А. А. 626
Стороженко М. С. 253
Струков М. К. 627
Судолова Н. М. 453
Супрун А. А. 456
Суханова А. А. 454
Сухарева Д. А. 132
Таранова М. А. 301
Тарасова Н. А. 266
Тепляков Ф. С. 457
Тимофеева Е. А. 254
Тимофеева И. И. 43
Тимофеева С. А. 458
Тиньков О. В. 460
Тихомирова А. А. 256
Тихонова Л. Ю. 462
Ткаченко Е. С. 631
Толстых Г. Ю. 258
Трофимова М. А. 633
Трохименко А. Ю. 133
Трошин А. В. 189
Трошин А. Н. 260
Умарханов Р. У. 51, 465
Усков К. Н. 46
Уткина Т. Д. 634
Фидаров А. Ф. 299

Филимонцева М. Г. 135
Фортальнова Е. А. 197
Фульмес К. С. 136
Хайдукова М. М. 137
Хайруллина А. Ф. 371
Халикова Г. М. 466
Хафизова Э. Р. 138
Хисаметдинова В. В. 635
Хлевин Д. А. 468
Ходоровская А. М. 478
Хризанфорова В. В. 637
Хусаенова А. Р. 140
Цветков А. В. 262
Цветкова Д. С. 576
Цветов Н. С. 490
Целюх Е. И. 470
Цепков М. Г. 142
Цырульникова Н. В. 197
Цырульников Н. А. 263
Чернышев А. Н. 171
Чигорина Е. А. 471
Чикалова А. М. 65
Числова И. В. 498
Числов М. В. 526
Шабан А. А. 638
Шадрина А. А. 144
Шакирова Ю. Р. 265
Шалак К. Е. 472
Шамукаев В. А. 513
Шаповалова А. А. 505
Шаповалов А. В. 509
Шахмин А. А. 304
Шашков М. В. 145
Шевалдышева Д. И. 147
Шергольд И. А. 474
Шилова А. В. 498
Шиманская Е. И. 641
Шишкина Л. Ю. 476
Шишов А. Ю. 26
Шумилин А. С. 478

Шумова О. А. 479
Юмакаева Ю. М. 458
Якиманский А. А. 481
Якиманский А. В. 292
Яковлев А. А. 483
Яковлева А. А. 266
Яковлева М. А. 488
Якубович Ю. Я. 268
Янюк А. С. 649
Ярославцев Д. В. 148
Ярошенко Д. В. 48
Ятлук Ю. Г. 312
Яшин А. Г. 642
Яшина Е. И. 39

B

Bogautdinov R. P. 283

G

Galkina O. S. 284, 651

J

Juste Trinkunaite Felsen 213

L

Litsis O. O. 230

T

Tran Quang Tung 395, 463

Научное издание

Химия в современном мире

Пятая всероссийская конференция
студентов и аспирантов.

Тезисы докладов

Компьютерная верстка:
Н. В. Ростовский, В. В. Мещерин

Подписано к печати 17.04.11. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная. Гарнитура
Таймс. Печать цифровая. Печ. л. 38.56. Тираж 150 экз. Заказ 5125.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии Химического факультета СПбГУ.
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26.