

Міністерство освіти і науки молоді та спорту України

Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна

Третя Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2011"
(ХКЧ'11)

Тези доповідей

18–21 квітня 2011 року

Харків
2011

Третя Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2011" (ХКЧ'11), 18–21 квітня 2011 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2011.– 222 с.

Представлені тези доповідей за теоретичними та практичними результатами наукових досліджень, виконаних студентами та аспірантами вищих навчальних закладів і науково-дослідницьких установ України.

Тези доповідей подаються в авторській редакції.

НАУКОВИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Калугін О. М.	Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., доцент
Дорошенко А. О.	заступник декана з наукової роботи, д.х.н., професор
Мчедлов-Петросян М. О.	зав. каф. фізичної хімії, д.х.н., професор
В'юник І. М.	зав. каф. неорганічної хімії, д.х.н., професор
Логінова Л. П.	зав. каф. хімічної метрології, д.х.н., професор
Орлов В. Д.	зав. каф. органічної хімії, д.х.н., професор
Холін Ю. В.	зав. каф. хімічного матеріалознавства, д.х.н., професор
Жолновач А. М.	зав. каф. теоретичної хімії, к.х.н., доцент

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Калугін О. М.	Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., доцент
Дорошенко А. О.	заступник декана з наукової роботи, д.х.н., професор
Леонова Н. О.	голова Ради аспірантів та докторантів хім. факультету
Колесник Я. В.	доцент каф. неорганічної хімії, к.х.н.
Марков В. В.	аспірант каф. хімічної метрології
Дерека Б. А.	голова СНТ факультету
Чечіна Н. В.	голова СНТ кафедри органічної хімії
Мареха Б. А.	голова СНТ кафедри неорганічної хімії
Булгакова А. В.	голова СНТ кафедри хімічної метрології
Захаров А. Б.	голова СНТ кафедри хімічного матеріалознавства

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

18 квітня

Реєстрація та поселення учасників: 8⁰⁰–18⁰⁰

19 квітня

Реєстрація та поселення учасників: 8⁰⁰–13⁰⁰Урочисте відкриття конференції: 13³⁰–14⁰⁰Робота в секціях: 14⁰⁰–19⁰⁰**Неорганічна хімія**

- Верех Д. О., Розанцев Г. М., Радіо С. В. Синтез поліоксовольфраматів із катіонами Се(+3) з водних розчинів $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ за різної кислотності 14
- Дробышев Е. Ю., Саросика И. О., Розанцев Г. М., Вавилова С. М.
Состояние ионов в системе $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$ для $C_{\text{Nb}}^0 = 0,001$ моль/л 15
- Гаврилюк Н.В., Мчедлов–Петросян Н.О., Саввин Ю.Н. Исследование условий формирования и характеристика полупроводниковых нанокристаллов и композитных полимер-неорганических пленок на их основе 17
- Гумерова Н. І., Розанцев Г. М., Радіо С. В. Синтез стронцію паравольфраматів різного складу за результатами дослідження стану ізополівольфрамат-аніонів у розчині 19
- Корытник О. А., Витушкина С. В., Стародуб В. А. Смешанно-лигандные комплексы 3d-металлов на основе 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолата 21
- Кунько А. С., Яцишин М. М., Гринда Ю. М., Думанчук Н. Я. Термічна стабільність композитів ПАН/кремнезем-глауконіт 22
- Шалыгина О. В., Воронов Г. К., Брагина Л. Л., Миронова Г.И. Зависимость эксплуатационных свойств защитных стеклоэмалевых покрытий от их структуры 24
- Пузан А. Н., Баумер В. Н. Исследование структуры карбоната марганца, оксалата марганца и продуктов их термоліза 26
- Співак В. В. Мінеральні сорбенти з магнітними властивостями на основі сапонітових глин Ташківського родовища 27
- Сторчак З. О., Гринь С. В., Левчик В. М., Алексеев С. О. Гібридні біпористі матеріали TS-1/MCM-41 29
- Тацькар А. Р., Козьма А. А., Барчий И. Е. Анализ связи среднего заряда ядер с шириной запрещенной зоны и температурой плавления для соединений $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ (где A^{V} – As, Sb, Bi; B^{VI} – S, Se, Te) 30
- Шульга Ю. Л., Цимбал Л. В. Синтез, кристалічна будова та деякі властивості координаційних полімерів на основі макроциклічних сполук Нікелю(II) та ароматичних карбоксилатів 32

Аналітична хімія

<i>Афанасьєва О. Ю., Христенко І. В.</i> Ксерогель, модифікований ксиленоловим оранжевим у візуальному тестовому аналізі для визначення іонів Cu(II)	36
<i>Булгакова А. В., Фролова А. М., Калмыкова М. С., Логинова Л. П., Бойченко А. П.</i> Определение азорубина методом тонкослойной хроматографии на коммерческих пластинах и пластинах с монолитным слоем сорбента	38
<i>Вербицкая А. В., Коновалова О. Ю., Логинова Л. П.</i> Тест-обнаружение смеси катехинов с индикаторными пленками на основе желатинового геля.....	40
<i>Польова І. С., Полюжин І. П., Маршалок Г. О., Гладій А. І.</i> Аналітичний контроль процесу одержання (R)-аліл 1,3,4-триметилциклогекс-3-ен-карбоксилату методом газорідної хроматографії.....	41
<i>Євтушенко Ю. А., Куманьова М. О., Ткач В. І.</i> Застосування електрохімічних методів в кількісному аналізі гуанідинових сполук	43
<i>Житняковская Я. А., Решетняк Е. А., Никитина Н. А., Снежко Д. В. Бондаренко Я. А.</i> Применение портативного фотометра для регистрации цвета модифицированных пенополиуретана и бумаги.....	45
<i>Иващенко А. Л., Бойченко А. П., Логинова Л. П.</i> Валидация методики определения действующих веществ и примесей в препарате сироп "Кодефемол" методом мицеллярной жидкостной хроматографии	46
<i>Колінько Д. Н., Дрозд А. В.</i> Двумерная спектрофотометрия ионных ассоциатов родамина бЖ с анионными ПАВ в двофазной системе вода-четырёххлористый углерод	47
<i>Коритко Д. М., Алексєєв С. О., Кузема П. О.</i> Застосування наночастинок карбїду кремнію у мас-спектрометрії з лазерною десорбцією/іонізацією.....	48
<i>Марков В. В., Бойченко А. П., Логинова Л. П.</i> Количественные зависимости структура-характеристики распределения веществ в двухфазных и ультрамикрорегетерогенных системах.....	50
<i>Матвійчук О. Ю., Антал І. П., Кормош Ж. О.</i> Мембранні іон-чутливі сенсори для визначення кеторолаку, циклоферону, мефенамінової та фенілантранілової кислоти	51
<i>Мельников А. Ю., Бойченко А. П., Галат М. Н., Куликов А. Ю.</i> «Необучаемые» хемометрические методы для сопоставления аналогичных алкилпривитых сорбентов в условиях обращено-фазовой и мицеллярной жидкостной хроматографии	52
<i>Руднев В. А., Бойченко А. П., Карножицкий П. В.</i> Классификационное исследование нефтепродуктов бензинового ряда с применением методов диэлькометрии и хемометрики.....	61

Органічна хімія

<i>Белобородов Д. А., Колосов М. А., Орлов В. Д.</i> Алкилирование азолазинов как инструмент их дальнейшей функционализации.....	76
<i>Билецкая М. Ю., Галиакберова Ф. Н.</i> Старение тротила и влияние на его качество метода утилизации.....	77
<i>Васильева В. М., Авдеенко А. П., Коновалова С. А., Баумер В. Н., Паламарчук Г. В., Шишкин О. В.</i> Синтез и некоторые реакции N-феноксиацетил-1,4-бензохинонмоноиминов.....	79
<i>Ветров И. В., Маковский Р. В., Бутузова Л. Ф.</i> Исследование пластометрических и прочностных показателей коксов, включающих спекающиеся угли восстановленного типа	81
<i>Штамбург В. В., Воронина В. В., Живолуп Д. Г., Плетенец А. В., Анищенко А. А.</i> Взаимодействие арилглиокселей с гидроксимочевинной при пониженной температуре	83
<i>Маковский Р. В., Задорожная Т. В., Бутузова Л. Ф.</i> Исследование пластического слоя шихт с участием сернистых углей.....	84
<i>Штамбург В. В., Живолуп Д. Г., Воронина В. В., Цыганков А. В., Зубатюк Р. И.</i> Получение стерически затрудненных N,N-диалкоксимочевин и карбаматов. синтез 1-карбамоил-3,4-дигидро-5,6-бенз-2,1-оксазина	86
<i>Маковский Р. В., Коренкова И. Н., Бутузова Л. Ф.</i> Исследование влияния углей разных типов по восстановленности на продукты полукоксования и коксования.....	87
<i>Костина М. В., Миронович Л. М.</i> Новые производные 7-амино-3-трет-бутил-8-этоксикарбонил-1,4-дигидропиразоло[5,1-С][1,2,4]триазин-4-она.....	89
<i>Кравченко О. С., Невський О. В., Григорович О. В., Свєчкарьов Д. А., Дорошенко А. О.</i> Нові похідні 3-гідроксихромону як сенсори на іони важких металів	90
<i>Маковский Р. В., Кулакова В. О., Бутузова Л. Ф.</i> Возможности комплексной переработки шихт на основе сернистых углей донбасса	91
<i>Лахтаренко Н. В., Кайда Е. Ю., Вахитова Л. Н., Попов А. Ф.</i> Твердые источники пероксида водорода в окислении метилфенилсульфида в водно-спиртовой среде	93
<i>Леденева О. П., Авдеенко А. П., Коновалова С. А.</i> Взаимодействие N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино-(метил)метил]-1,4-бензохинон-моноиминов с арилсульфинатами натрия	95
<i>Михайличенко О. Н., Авдеенко А. П., Коновалова С. А.</i> Взаимодействие N-арил(алкил)сульфонил-1,4-хинониминов с енаминами.....	98
<i>Мітленко О. Г., Шарапа Д. І., Левандовський І. А., Гайдай О. В., Шубіна Т. Е.</i> Синтез та властивості 1-хлор-пентацикло-[5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]ундекану.....	100
<i>Мурлыкина М. В., Сахно Я. И., Коновалова И. С., Чебанов В. А.</i> Изучение взаимодействия 5-амино-3-арилпиразолов, салициловых альдегидов и пировиноградной кислоты.....	101

<u>Наливкина А. О., Маковский Р. В., Бутузова Л. Ф.</u> Влияние добавок фенола на структурно-групповой состав твердых остатков пиролиза бурого угля.....	103
<u>Нещадін А. О., Литвин Р. З., Горак Ю. І., Матійчук В. С., Обушак М. Д.</u> Синтез і реакції функціоналізованих 2-арилтіофенів	105
<u>Панасенко І. О., Ічетовкіна К. В., Папонов Б. В.</u> Похідні 2-оксіндолів як вихідні сполуки для синтезу речовин з антипроліферативною дією	108
<u>Попадюк А. І., Будішевська О. Г., Соломко Н. Ю., Вострес В. Б., Воронов С. А.</u> Дослідження гідрогелів на основі кополімерів хітозан-пропілінілпіролідон як носіїв лікарських препаратів.....	112
<u>Романьков Д. А., Авдеенко А. П., Коновалова С. А., Паламарчук Г. В., Шишкин О. В.</u> Взаимодействие N-(2,4-динитрофенил)-1,4-бензохинон-моноимина с роданидом калия.....	114
<u>Рябцева А. О., Остапчук Ю. В., Мітіна Н. Є., Бойко Н. М., Стойка Р. С., Заїченко О. С.</u> Нові поліетиленглікольвмісні олігомерні носії для доставки лікарських засобів	115
<u>Санталова А. А., Авдеенко А. П., Коновалова С. А.</u> Взаимодействие N-арилсульфинил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия..	116

Фізична хімія

<u>Бишкіна Т. Д., Беспалько Ю. М., Швед О. М.</u> Вплив температури на швидкість каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину.....	154
<u>Ващук А. В., Кладніцка О. В., Бобраніцька Ю. О.</u> Покращення механічних властивостей фторопрену-3 (-CF ₂ CFCL-) _n	155
<u>Веселова Н. В., Євлаш В. В., Аксьонова О. Ф., Отрошко Н. О.</u> Перспективи дослідження загальної антиоксидантної активності в харчових системах методом кулонометричного титрування.....	156
<u>Герасимова М. В.</u> Электронная структура частично гидрированных углеродных нанотрубок в полуэмпирической теории АМ1	158
<u>Давідовіч І. С., Антонюк Н. Г., Бурбан А. Ф.</u> Одержання модифікованих альгінатних плівок як систем контрольованого вивільнення лікарських препаратів	159
<u>Дерека Б. А., Свечкарёв Д. А., Дорошенко А. О.</u> Гетероциклические производные 3-гидроксихромола в полимерной матрице как сенсоры на ионы тяжёлых металлов в воде	160
<u>Жилиёва М. Ю., Зиолковский Д. В.</u> Новые АРС TCNQ с катионами на основе 1-(2-пиримидил)пиперазина.....	162
<u>Захаров А. Б.</u> Локальная теория связанных кластеров. недиаграммный подход	164
<u>Iylev A. S., Kalugin O. N.</u> Dynamic structure of acetonitrile, dimethyl sulphoxide and methanol: molecular dynamics simulations	166
<u>Курсанов К. Г., Луговая А. А., Михальчук В. М.</u> Неизотермическая кинетика термоокислительной деструкции эпоксидно-силоксановых композитов.....	168

<u>Коробченко М. А., Волкова Л. К., Михальчук В. М.</u> Температурные зависимости эффекта (5/6) для реакций циклопентана и циклогексана в растворах метаванадиевая кислота – серная кислота	170
<u>Косьянов Д. Ю., Дулина Н. А.</u> Влияние фазово-химического состава прекурсоров на морфологию ультрадисперсных порошко Lu_2O_3	172
<u>Кухарук Е. В., Филиппенко Т. А., Грибова Н. Ю.</u> Антиоксидантное действие смесей фенол – хинон при окислении триглицеридов кислот	173
<u>Лехновський М. В., Колобова В. В., Дутка В. С.</u> Особливості каталітичного розкладу пероксикислот в присутності солей мангану в органічних розчинниках	175
<u>Лукавенко О. Н., Ельцов С. В.</u> Спектральные свойства производных оксазола в смешанных растворителях вода-ацетон и вода-этанол	176
<u>Мареха Б. А., Калугин О. Н.</u> Квантово-топологический анализ водородных связей в ионных парах R_4NBF_4	177
<u>Маркин А. А.</u> Молекулярно-динамическое моделирование конформационных изменений молекулы инсулина в водной среде.....	178
<u>Медведев Е. Е., Панченко В. Г., Калугин О. Н.</u> Электрическая проводимость и ассоциация литий бис-(оксалато) бората в этилацетате при температурах 278.15-328.15 К	180
<u>Мясоедов А. Ю.</u> Оценивание энергетической неоднородности поверхностей гибридных материалов.....	182
<u>Ніколаєнко Т. Ю., Булавін Л. А., Говорун Д. М.</u> Конформаційне різноманіття молекули 5'-дезоксигуанілової кислоти – структурної ланки ДНК	184

20 квітня

Робота в секціях: 13³⁰–18⁰⁰**Аналітична хімія**

<u>Новикова О. В., Стрельникова О. С., Немец Н. Н., Решетняк Е. А.</u> Показатель ХПК как характеристика состава возвратных попутно-пластовых вод.....	54
<u>Одноволова А. М., Варченко В. В., Бойченко А. П., Логинова Л. П.</u> Влияние мицеллярной среды поверхностно-активных веществ на кислотно-основные и спектральные свойства домперидона.....	55
<u>Осипов А. В., Бойченко А. П., Мирный А. В., Левин М. Г.</u> Сравнение подходов к оценке чистоты пиков по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектором	56
<u>Осипов А. В., Гарькавенко В. В., Марков В. В.</u> 3D-тонкослойная хроматография как средство разделения и изучения состава многокомпонентных систем	57
<u>Пашинова О. В., Ткач В. І.</u> Використання іонометрії в аналізі харчових добавок.....	59
<u>Следзевская А. Б., Краснянчин Я. Н., Пантелеймонов А. В.</u> Хемометрические методы исследования образцов питьевой воды из различных источников г. Харькова.....	63
<u>Совин О. Р., Лозинська Л. В.</u> Сумісне визначення Алюмінію(III) і Хрому(III) за допомогою хромазурулу S	64
<u>Запорожець О. А., Трохименко А. Ю.</u> Визначення деяких форм Йоду в їх сумішах гібридним сорбційно-спектроскопічним методом	66
<u>Фирсова М. Н., Дорошкевич В. С., Шендрик А. Н.</u> Экологический мониторинг химического загрязнения атмосферного воздуха промышленных регионов юго-востока украины.....	68
<u>Хмаренко Д. А., Пантелеймонов А. В.</u> Теория нечетких множеств в задаче оценивания наборов параметров аналитического эксперимента.....	70
<u>Цымбалюк К. К., Деньга Ю. М., Вострикова Т. П., Олар С. Н.</u> Определение хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии с предварительным концентрированием на мембранных дисках	71
<u>Шевченко В. Н., Падалко Е. И., Пастушкина И. О., Решетняк Е. А.</u> Выбор способа построения цветовой шкалы на основе прозрачного сорбента.....	72

Органічна хімія

<u>Лелюх М. І., Гаврилюк Д. Я.</u> Синтез нових неконденсованих похідних тiazолідиндіону-2,4 з 1,3,4-оксадіазольним фрагментом як потенційних протипухлинних агентів	96
--	----

<i>Кібкало Б. В., Нікішин Д. І., Колос Н. М.</i> Дослідження трикомпонентної конденсації арилглюксалів, 5-аміно-4-карбоксамідопіразолів та барбітурових кислот	107
<i>Пиріг А. М., Камінський Д. В.</i> Спроба синтезу та модифікації тiazолідин-5-онів як ізомерних структур біологічно активних тiazолідонів-4.....	110
<i>Сердюк І. Э., Рошаль А. Д., Вера М., Совински П., Задыкович Б., Блажеевский Е.</i> Таутомерия/мезомерия триацетилфлороглюцина: строение, свойства и устойчивость изомерных форм.....	118
<i>Сисоев Д. О., Грот У., Воловенко Ю. М.</i> Синтез нових молекулярних перемикачів-діфурилетенів і дослідження впливу структурних змін на їх фотохімічні властивості.....	120
<i>Сірий Д. Ю., Левченко В. А., Сілін О. В., Коваленко С. М.</i> Синтез 1,2,3,5-тетрагідроімідазо[1,2-а]піридин-5-онів та 1,3,4,6-тетрагідро-2 <i>H</i> -піридо[1,2-а]піримідин-6-онів на основі циклічних ен-1,1-діамінів	121
<i>Соловьян А. А., Капран Л. А., Гайдай А. В., Левандовский И. А.</i> Новые методы получения дизамещенных производных <i>D</i> ₃ -трисгомокубанового ряда	123
<i>Старченко О. И., Белобородов Д. А., Колосов М. А., Кульк О. Г., Орлов В. Д.</i> Синтез производных хиназолина на основе 3,4-дигидропиримидинов	124
<i>Степаненко А. Д., Манжос Ю. В.</i> Сенсibiliзация эмульсионных взрывчатых веществ.....	126
<i>Степаненко І. О., Гаврилюк Д. Я.</i> Синтез та протипухлинна активність нових неконденсованих систем з 1,3-дигідроіндольним та діазольними фрагментами.....	128
<i>Ткаченко В. В., Сахно Я. И., Шишкина С. В., Чебанов В. А.</i> Реакции гетероциклизации пировиноградной кислоты, 3-амино-1,2,4-триазолов и альдегидов под воздействием ультразвукового излучения	130
<i>Марков В. И., Фарат О. К.</i> Синтез бициклических каркасных аминов	132
<i>Фігурка О. М., Бучкевич І. Р., Станько О. В., Платонов М. О., Стасевич М. В., Мусянович Р. Я., Новіков В. П.</i> Синтез та біологічна активність ацилізотіоціанатів на основі амінокислотних похідних 1,4 - нафтохінону.....	134
<i>Штамбург В. В., Хапатьяко А. А., Плетенец А. В., Анищенко А. А.</i> Синтез 2-гидрокси-2-фурил-1-арилэтан-1-онов.....	136
<i>Хлань Д. О., Метка О. О.</i> Функціоналізація 3-оксадіамантану.....	137
<i>Хоменко О. І., Будішевська О. Г., Вострес В. Б., Чекайло М. В., Воронов С. А.</i> Дослідження структури амфіфільних гребінчастих кополімерів малеїнового ангідриду та 1-олефінів	138
<i>Чабан М. О., Антонюк Н. Г.</i> Альгінат-агарові мікрокапсули як системи контролюваного вивільнення медичних препаратів	140
<i>Чечіна Н. В., Замігайло Л. Л., Колос Н. М.</i> Синтез 2-заміщених імідазолів за умов мікрохвильової та термічної активації	142

<i>Шакир Ш. М., Бутузов Г. Н., Бутузова Л. Ф.</i> Анализ выходов экстрактов углей донбасса с различными геохимическими и технологическими характеристиками.....	144
<i>Шамота Т. В., Бортник О. О., Склярова А. С., Абайханова В. Д., Родионов В. Н.</i> Синтез 6-(аминометил)пентацикло-[5.3.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,9} .0 ^{4,8}]декан-6-уксусной кислоты	146
<i>Шарапов В. Ю., Свечкарёв Д. А., Дорошенко А. О.</i> Синтез и спектральные свойства производных пара-метоксифлавонола	147
<i>Шийка О. Я., Походило Н. Т.</i> Вивчення нових синтетичних шляхів використання діазосолей амініотіофенів	148
<i>Шитель Ю. В.</i> Алкоголіз N-хлор-N-алкоксиамідів	149

Фізична хімія

<i>Бабкина А. Е., Ефимов П. В.</i> Статистический анализ конформационной динамики пептидов	152
<i>Бахмет А. В., Ефимов П. В.</i> Эмпирические параметры предельной молярной электрической проводимости ионов в растворах.....	153
<i>Онищенко В. К., Панченко В. Г., Калугин О. Н.</i> Энергия диполь-дипольного взаимодействия в смесях растворителей на основе ацетона	186
<i>Пилипенко О. І., Поспелов О. П., Дяченко С. Я.</i> Дослідження іммобілізації розчинів сульфату міді.....	188
<i>Плаксий А. Г., Безкровная О. Н.</i> Получение твердотельных силикатных матриц с инкорпорированными молекулами красителей родамина 6G и родамина 800	189
<i>Рублева Е. Д., Образцов В. Б., Амируллоева Н. В.</i> Ингибиторные свойства композиций на основе модифицированного полигуанидина в нейтральной среде.....	191
<i>Рябчунова А. В., Лукинова Е. В., Ворошилова Ю. В., Калугин О. Н.</i> Электропроводность бинарных систем на основе ацетонитрила и имидазолиевых ионных жидкостей	193
<i>Серикова Ю. Ю., Панченко В. Г., Вьюнник И. Н., Калугин О. Н.</i> электрическая проводимость и ассоциация 1-1 электролитов в смешанных растворителях с низким значением диэлектрической проницаемости.....	194
<i>Чиркина М. А., Федоренко О. Ю., Синюкова Ю. С.</i> Регулювання реотехнологічних властивостей фарфорових шлікерів з використанням комплексної органо-мінеральної добавки	195
<i>Смага С. Р., Ворошилова Ю. В., Калугин О. Н.</i> Электропроводность и ассоциация ионных жидкостей в метаноле в интервале температур 5-55 °С...	197
<i>Степанова О. В., Суйков С. Ю.</i> Поверхностное натяжение серной и фосфорной кислот - эксперимент и модели	198
<i>Ткаченко О. С., Христенко І. В., Барабан А. Ю.</i> Моделювання протолітичних рівноваг та рівноваг сорбції йонів Cu(II) аміновмісними ксерогелями	200

<u>Хазипов О. В., Митченко С. А.</u> Построение углеродного скелета кросс-сочетанием sp^2-sp^3 и sp^2-sp^2 атомов углерода с участием иодидных комплексов платины	202
<u>Харин К. А., Агеев В. Н., Калугин О. Н.</u> Молекулярно-динамическое моделирование комплексов Cd^{2+} и Pb^{2+} с 2-фенил-3-гидроксихромоном в ацетонитриле	204
<u>Хрептий Д. А., Гуртовой Д. В., Михальчук В. М.</u> Влияние силоксанового наполнителя на термическую и термо-окислительную деструкцию эпокси-аминных полимеров	205
<u>Цимбалюк В. В., Волощук А. Г., Кобаса І. М.</u> Каталітичні властивості базальтового туфу в реакції розкладу гідроген пероксиду	207
<u>Чейпеш Т. А.</u> Особенности агрегации четырех- и шестичленных катионных каликсаренов в водных растворах	209
<u>Чигирин О. И., Кулик Р. С., Лукинова Е. В., Калугин О. Н.</u> Электропроводность и ассоциация в растворах $Co(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ в ацетоне	211
<u>Шутка В. Д., Ефимов П. В.</u> Эмпирические параметры комплексообразования ионов лантаноидов с органическими лигандами в растворах	212
<u>Яковлев Ю. В., Лисенков Е. А., Письменна О. Ю., Клепко В. В.</u> Вплив органоглини на властивості системи на основі поліпропіленгліколю та карбонанотрубок	213

Урочисте закриття конференції: 18³⁰–19⁰⁰

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

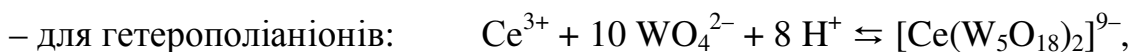
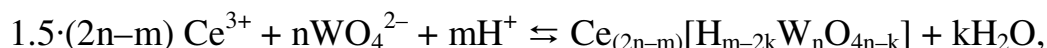
СИНТЕЗ ПОЛІОКСОВОЛЬФРАМАТІВ ІЗ КАТІОНАМИ Ce(+3) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ $\text{CeCl}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ЗА РІЗНОЇ КИСЛОТНОСТІ

Верех Д.О., Розанцев Г.М., Радіо С.В.
Донецький національний університет
radio_sv@yahoo.com

Поліоксовольфрамат з різними катіонами мають широкі перспективи використання в різних галузях науки й техніки, таких як каталіз, аналітична хімія, медицина, електроніка, що й обумовлює інтерес як до їх синтезу, так і до характеристики властивостей. Метою представленої роботи є встановлення умов одержання поліоксовольфраматів із катіонами Церію (+3) з підкислених водних розчинів Na_2WO_4 та фізико-хімічні дослідження виділених солей. Мета досягається синтезом із водних розчинів сполук Церію (+3) з ізополівольфрамат-аніонами (ІПВА); ідентифікацією виділених солей за даними хімічного, ІЧ-спектроскопічного (FTIR “Spectrum BXII” (Perkin-Elmer)) та рентгенофазового аналізу (рентгендіфрактометр “ДРОН-3”).

Для синтезу солей півторакратний мольний надлишок (в перерахунку на ІПВА) або стехіометричну кількість (для синтезу гетерополісполук) CeCl_3 додавали за інтенсивного перемішування до 0.1 М розчинів Na_2WO_4 , підкислених до $Z = \nu(\text{H}^+) / \nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.00; 0.80, 1.00; 1.17; 1.29; 1.364; 1.50$. Саме ці значення Z відповідають існуванню ортовольфрамат-аніону (WO_4^{2-} ($Z = 0.00$)), гетерополідекавольфрамоцерат (+3)-аніону ($[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($Z = 0.80$)), паравольфрамат-аніонів ($[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$ ($Z = 1.00$)), $\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-x)-}$ ($Z = 1.17$ ч 1.42), $[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ ($Z = 1.29$)), метавольфрамат-аніону ($[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$ ($Z = 1.50$)) або ундекавольфрамоцерат-аніону ($[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]^{8-}$ ($Z = 1.364$)), згідно загальних схем:

– для ізополіаніонів:



Методами хімічного аналізу, РФА та FTIR встановлено, що з невідкисленого розчину Na_2WO_4 ($Z = 0.00$) відбувається осадження $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а з розчину за $Z = 1.00$ осаджується гептавольфрамат $\text{Ce}_2\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Методом РФА показано, що термічний розклад $\text{Ce}_2\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ супроводжується кристалізацією фаз $\text{Ce}_4\text{W}_9\text{O}_{33}$ та WO_3 . Методами хімічного аналізу та FTIR встановлено, що з розчинів за $Z = 1.17-1.29$ одержано подвійні солі $\text{NaCe}_8[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_5 \cdot 89\text{H}_2\text{O}$ та $\text{NaCe}_8[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_5 \cdot 86\text{H}_2\text{O}$. Методами хімічного аналізу та FTIR встановлено, що з витриманих підкисленими за $Z = 1.17-1.29$ розчинів осаджуються паравольфрамат Б $\text{Ce}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot 94\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Na}_{10}\text{Ce}_{20}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_7 \cdot 180\text{H}_2\text{O}$. Методами хімічного аналізу та FTIR встановлено, що з розчину за $Z = 1.364$ осаджується ундекавольфрамоцерат $\text{Na}_2\text{Ce}_2[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$.

**СОСТОЯНИЕ ИОНОВ В СИСТЕМЕ $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$
ДЛЯ $C_{\text{Nb}}^0 = 0,001$ МОЛЬ/Л**

Дробышев Е.Ю., Саросика И.О., Розанцев Г.М., Вавилова С.М.

Донецкий национальный университет

zhe-drobyshev@yandex.ru

Некоторые изополиниобат-анионы (ИПНА) относятся к специфическому классу координационных соединений синтез которых возможен только из водных растворов. Области применения солей ИПНА достаточно разнообразны. Они могут выступать в качестве лигандов либо прекурсоров при синтезе новых координационных соединений с интересными оптическими, каталитическими и противовирусными свойствами [1,2,3]. Кроме того, их используют при изготовлении лазеров и нейтрализации радиоактивных изотопов [4].

Для получения солей ИПНА заданного состава и высокой степени чистоты необходимы сведения о состоянии ИПНА в водных растворах, однако этот вопрос плохо освещен в научной литературе, а имеющиеся данные не систематизированы и противоречивы.

Поэтому методом рН-потенциометрического титрования были изучены процессы, происходящие при подкислении систем $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$ с концентрацией $C_{\text{Nb}}^0 = 0,001$ моль/л. Ионная сила в растворах создавалась инертным фоновым электролитом NaNO_3 , и варьировалась в диапазоне 0,01-0,08 моль/л. Количество добавленной кислоты определялось величиной кислотности системы $z = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Nb}}^0}$ ($C_{\text{H}^+}^0$ – общая концентрация кислоты в растворе, C_{Nb}^0 – концентрация ниобия в растворе) и изменялась в интервале $Z=0-1,50$ с шагом 0,02.

Полученные в изучаемых системах, кривые титрования, из-за параллельности происходящих процессов комплексообразования и их достаточно большого разнообразия, малоинформативны и крайне сложно расшифровываются без использования дополнительных математических методов. Поэтому для получения их качественных и количественных характеристик был использован метод математического моделирования (компьютерная программа CLINP 2.1 [4]), что позволило получить модели процессов происходящих в системах $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$, на их основе рассчитать концентрационные константы образования ИПНА ($\lg K_C$) и построить диаграммы распределения анионных форм (рис. 1).

Анализ диаграмм распределения позволил установить, что при малых значениях кислотности Z исходный гексаниобат-анион подвергается протонированию



а при дальнейшем подкислении подвергается поликонденсации с образованием додекамерных анионов, которые далее протонируются по мере возрастания кислотности Z раствора



При дальнейшем подкислении этих ИПНА до $Z > 1,20$ они разрушаются с образованием гетерогенной системы из-за выпадения гелеобразного осадка $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

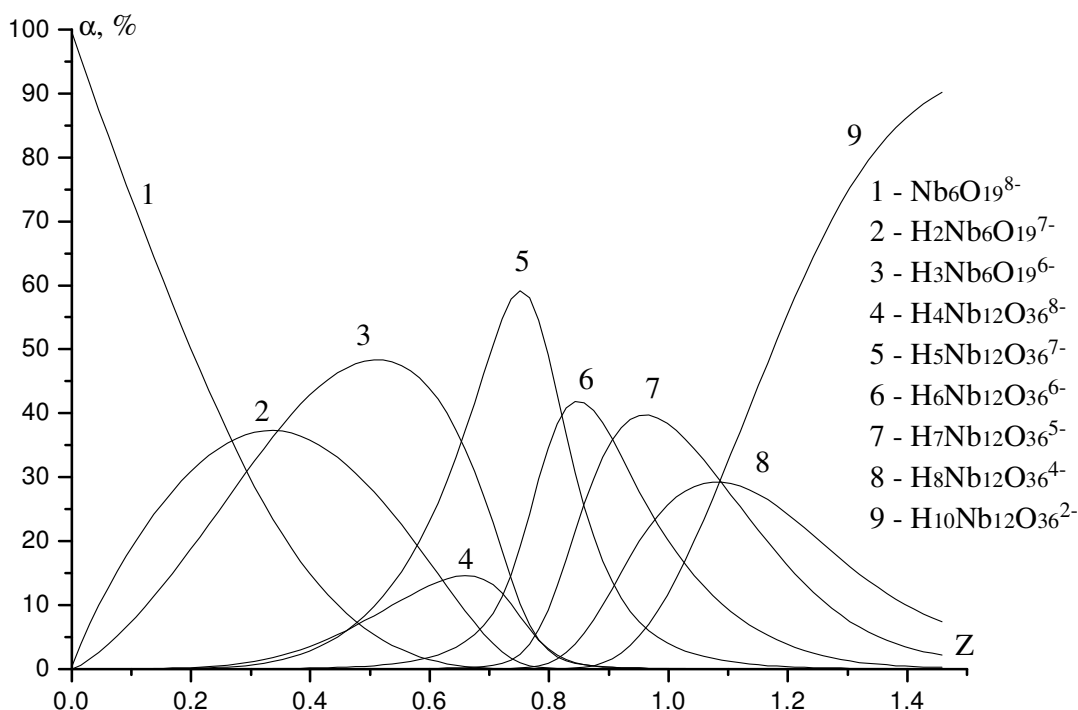


Рис. 1. Диаграмма распределения анионных форм в системе $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$ при $I = 0,08$ моль/л

Полученные для всех ИПНА $\lg K_C$ позволили рассчитать методом Питцера [5, 6] значения термодинамических констант образования ИПНА $\lg K^0$.

Табл. 1. Значения термодинамических констант образования ИПНА

Частица	$\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$	$\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$	$\text{H}_4\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{8-}$	$\text{H}_5\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{7-}$
$\lg K^0$	15,48	25,16	64,80	70,59
Частица	$\text{H}_6\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{6-}$	$\text{H}_7\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{5-}$	$\text{H}_8\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{4-}$	$\text{H}_{10}\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{2-}$
$\lg K^0$	77,10	82,74	86,33	96,85

[1] Bontchev R.R., Nyman M., Angew // Chem. Int. Ed. – 2006. – V.45. – P. 6670–6672.

[2] Toshihiro Yamase, Haruo Naruke // J. Phys. Chem. – 1999. – V. B103. – P. 8850-8857.

[3] Laurencin D., Thouvenot T., K. Boubekeur A. Proust // Dalton Trans. – 2007. – P. 1334-1345.

[4] Холин Ю.В. Харьков: Фолио, 2000. – 288с.

[5] Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С., Красовицкий А.В. // Журн. общей химии. – 1998. – Т.68, №5. – С.753-757.

[6] Pitzer K.S., Mayorga G. // J.Phys.Chem. – 1973. – V.77, №19. – P. 2300-2308.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ И КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

Гаврилюк Н.В.^{1}, Мчедлов – Петросян Н.О.¹, Саввин Ю.Н.²*

¹ Харьковский Национальный Университет имени В.Н. Каразина

² «Институт монокристаллов» НАН Украины

* *tugai@isc.kharkov.ua*

Изучения свойств полупроводниковых нанокристаллов (НК) и композитных полимер-неорганических пленок на их основе представляют большой интерес для разработки технологии их практического использования в качестве активных элементов оптоэлектронных устройств, в частности светоизлучающих диодов [1].

В данной работе рассматриваются морфология и оптические свойства тонких пленок на основе поливинилкарбазола (ПВК) и полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS в зависимости от концентрации НК в полимерной матрице; исследуются условия формирования полупроводниковых НК PbS, перспективных для конструирования материала эмиссионного слоя светоизлучающего устройства ИК диапазона оптического спектра.

Пленки композитной системы ПВК+CdSe/ZnS формировались из смешанного раствора полимера ПВК и НК CdSe/ZnS ($\lambda_{Lum}=530$ нм) в толуоле методом spin-coating (скорость центрифугирования 2000-3000 об./мин.), с последующей термообработкой при температуре 85°C в течении 60 мин. Толщина пленок составляла 80 – 100 нм.

НК PbS синтезировали в олеиламиновом растворе PbCl₂ и S инъекционным методом.

Спектры поглощения и люминесценции регистрировались на кварцевых подложках с помощью спектрофотометра SPECORD M-40 и СДЛ-2 соответственно. Морфология исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Исследование зависимости спектров поглощения композитных ПВК+CdSe/ZnS пленок от концентрации НК в матрице полимера показали, что в диапазоне массовых концентраций CdSe/ZnS относительно ПВК от 20% до 500% имеет место линейное возрастание поглощения с увеличением концентрации НК.

Показан эффект переноса энергии фотовозбуждения с матрицы на НК по механизму Ферстера, рассчитан критический радиус переноса R₀, 5.3-5.8 нм. Зависимость интенсивности фотолюминесценции от концентрации наночастиц в матрице ПВК линейно возрастает с максимумом при массовом соотношении НК/ПВК 3:1. При массовом соотношении НК/ПВК более 3:1 наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции, обусловленное агрегацией и концентрационным тушением НК. Данное утверждение согласуется с данными ПЭМ исследованиями композитных пленок при различной концентрации НК.

Разработана методика и оптимизированы параметры воспроизведения синтеза полупроводниковых НК PbS со стабилизирующей оболочкой олеиламина.

Получены образцы НК PbS диаметром от 4.0 до 7 нм с дисперсией по размерам <10%.

[1] W. R. Caseri. Nanocomposites of polymer and inorganic particles: preparation, structure and properties. –Materials Science and Technology, vol. 22, pp. 807-817, 2006.

СИНТЕЗ СТРОНЦІЮ ПАРАВОЛЬФРАМАТИВ РІЗНОГО СКЛАДУ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ІЗОПОЛІВОЛЬФРАМАТ-АНІОНІВ У РОЗЧИНІ

Гумерова Н.І., Розанцев Г.М., Радіо С.В.

Донецький національний університет

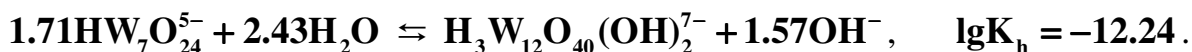
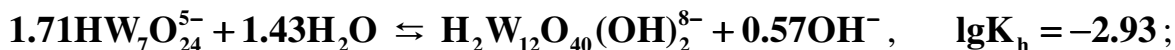
gumerovane@rambler.ru

Ізополівольфрамат (ІПВ) з різними катіонами мають широкі перспективи використання в різних галузях науки й техніки, таких як промисловий та тонкий органічний синтез, аналітична хімія, медицина, електроніка. Також протягом останнього десятиріччя спостерігається велика цікавість щодо використання кристалічного стронцію ортовольфрамату в багатьох галузях техніки через його діелектричні, оптичні, фотолюмінесцентні, термічні, каталітичні властивості тощо. Великі за розміром кристали SrWO_4 з високою оптичною якістю є лазерним матеріалом вимушеного комбінаційного розсіювання світла. Одним із найбільш використовуваних в якості лазерного матеріалу є кристали $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (КГВ). Недоліком кристалу КГВ як елемента для ПКР-перетворювача (ПКР – примусового комбінаційного розсіювання) є велика ширина смуг спонтанного комбінаційного розсіювання, що знижує коефіцієнт ПКР-посилення та збільшує границю ПКР-перетворення. Для покращення енергетичних параметрів лазерів з ПКР-перетворенням частоти, зокрема збільшення коефіцієнту посилення та зниження порогу генерації в якості матеріалу для ПКР-перетворення лазерного випромінювання використовується монокристали стронцію ортовольфрамату SrWO_4 та барію-стронцію вольфрамату складу $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{W}_z\text{O}_4$, де $0 < x < 1$, $0.997 < y < 1.003$, $0.999 < z < 1.001$.

Метою представленої наукової роботи є встановлення умов одержання ізополісполук вольфраму (IV) із катіонами Стронцію (+2) з підкислених водних розчинів натрію вольфрамату, фізико-хімічні дослідження виділених солей та проведення розшифровки кристалічної структури вперше синтезованої ізополісполуки.

Методом математичного моделювання (quasi-Newton, програма *CLINP 2.1*) за результатами точкового рН-потенціометричного титрування було встановлено, що у розчинах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ з різною кислотністю в часі спостерігаються рівноважні процеси взаємоперетворень між окремими ІПВА, які приводять до зменшення концентрації гекса- $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$ та гідрогептавольфрамат-аніонів $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ та збільшення кількості аніонів паравольфрамату Б $\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{(10-x)-}$ та метавольфрамату $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$. Результати математичного моделювання покладено в основу розробки методик синтезу нових стронцію паравольфраматів.

Розраховано концентраційні константи рівноваги утворення індивідуальних ІПВА та константи рівноваги гідролітичних взаємоперетворень між ІПВА, які перебігають у часі:



У залежності від кислотності Z та умов отримання осадів було синтезовано стронцію ортовольфрамат $\text{SrWO}_4 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 0.00$), паравольфрамат Б $\text{Sr}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1.14-1.17$) та гідрогептавольфрамат $\text{Sr}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1.29-1.33$).

Дослідженням твердої фази (FTIR, ДТА, РФА, хімічний аналіз), одержаної з розчинів $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ за $Z = 1.29$ визначено умови утворення стронцію гідрогептавольфрамату $\text{Sr}_5[\text{HW}_7\text{O}_{24}]_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, стронцію паравольфрамату Б $\text{Sr}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ та кислого стронцію паравольфрамату Б $\text{Sr}_{4.5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ залежно від вихідного співвідношення $\nu(\text{Sr}) : \nu(\text{W})$. Синтезом кислого стронцію паравольфрамату Б підтверджено перехід з часом гідрогептавольфрамат-аніону в протоновану форму аніону паравольфрамату Б.

Проведено пряме рентгеноструктурне дослідження монокристалного зразку $\text{Sr}_{4.5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (моноклінний, пр.гр. $P2_1/c$, $a = 11.41270(10) \text{ \AA}$, $b = 23.7575(3) \text{ \AA}$, $c = 12.4392(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.476(2)^\circ$, $V = 3159.64(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho = 4.011 \text{ г/см}^3$, $R_F = 0.0430$, $wR^2 = 0.1067$ ($R_F = 0.0506$, $wR^2 = 0.1129$), який на сьогодні є третьою відомою в світі сполукою з протонованим аніоном паравольфрамату Б (рис. 1).

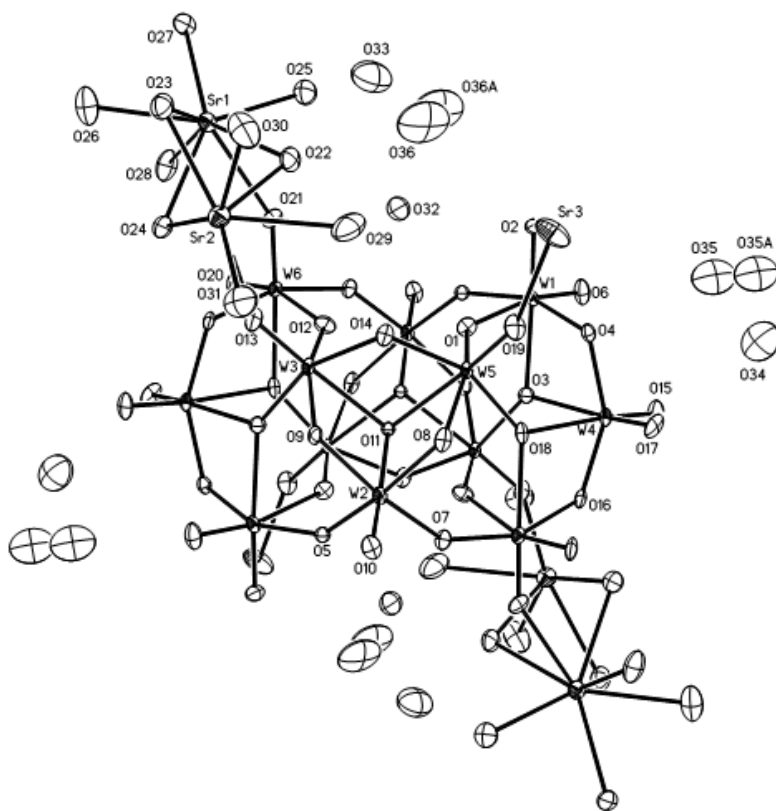


Рис. 1. Схема нумерації атомів та еліпсоїди теплових коливань у структурі $\text{Sr}_{4.5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Підписано тільки базисні атоми.

Позиції Sr(3) заповнено на 1/4.

СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИТИОЛ-2-ТИОН-4,5-ДИТИОЛАТА

Корытник О.А., Витушкина С.В., Стародуб В.А.

Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина

Korythik.Oksana@gmail.com

Комплексы, содержащие гетероциклический дианион 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолат (комплексы dmit), являются предметом большого количества исследований, в частности, они представляют огромный интерес для новой отрасли химии твёрдого тела – химии синтетических металлов и сверхпроводников [1]. По сравнению с симметричными комплексами dmit смешанно-лигандные комплексы на его основе до сих пор остаются практически неизученными, однако их уникальные оптические, электрические и магнитные свойства вызывают значительный интерес к ним [2].

Нами синтезированы новые смешанно-лигандные комплексы состава $[M(dmit)(diAm)]$, где $M = Zn, Co, Ni$; $diAm = phen, 2,2'$ -bpy. Состав и строение комплексов устанавливали с помощью различных химических и физических методов исследования. В частности, комплекс $[Zn(dmit)(phen)_2]$ имеет квазиоктаэдрическое строение. На основании данных РСА установлено, что межплоскостное расстояние между координированными молекулами phen предполагает перекрывание их π -систем и существование слабой водородной связи $C-H \cdots \pi$ типа, кратчайшее расстояние между атомом водорода и плоскостью соседней молекулы phen 1.982 Å. В ИК спектре полученного комплекса наблюдаются характеристические колебания фенантролина и изотритиондитиолат лиганда. В ЭСП наблюдаются две интенсивные полосы при 310 нм ($\epsilon = 13000$) и 504 нм ($\epsilon = 7370$), которые можно отнести к внутрелигандному возбуждению $[\pi(phen) \rightarrow \pi^*(phen)]$, вторую – к аналогичному $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждению координированного dmit, соответственно.

[1] Pullen A.E. The coordination chemistry of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (dmit) and isologs/ A.E. Pullen., R.-M. Olk //Coord. Chem. Rev. - 1999. -V. 188. – P. 211-234.

[2] Nonlinear optical absorption of a metal dithiolene complex irradiated by different laser pulses at near-infrared wavelength / W.F. Guo, X.B. Sun, J. Sun [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2007. – Vol. 435, № 1-3. – P. 65-68.

ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ КОМПОЗИТІВ ПАн/КРЕМНЕЗЕМ-ГЛАУКОНІТ

Кунько А.С., Яцишин М.М., Гринда Ю.М., Думанчук Н.Я.

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка

² Львівський медичний інститут

m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

Для розширення меж практичного використання поліаніліну (ПАН) активно розробляють різні композитні матеріали, серед яких – композити на основі ПАН та природних мінералів, наприклад, монтморилоніту, нонтроніту, збагаченого Fe смектиту, гекториту, діатоміту, цеоліту, пористих цеолітів, морденіту, кремнезему (вермикуліту), галоїзиту, каоліну, бентоніту, шаруватого перовськіту ($\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ і $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{MO}_9$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}$)), кремнезем-глауконіту (Кр-Гл) [1].

Використання, як добавок мінералів дає змогу отримати різні за фізико-хімічними властивостями композитні матеріали з широким спектром застосування, наприклад, як сенсорів для контролю отруйних газів і вологості, додатків до антикорозійних покриттів виробів з алюмінію чи сталей на його основі, а також заліза та різних марок сталей [2].

Нами синтезовано зразки композиту на основі ПАН та природного мінералу кремнезем-глауконіту (ПАН/Кр-Гл) із різним вмістом мінералу. Синтез проводили за описаними раніше методиками [1]. Для дослідження термічної стійкості зразків ПАН та ПАН/Кр-Гл використали термічний аналізатор марки Netzsch STA 449F3 (атмосфера азот, маса зразків 18 мг) та дериватограф марки Derivatograph Q-1500 D (атмосфера повітря, маса зразків 200 мг). Швидкість нагрівання $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$. Температурний діапазон $20\text{--}470\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1).

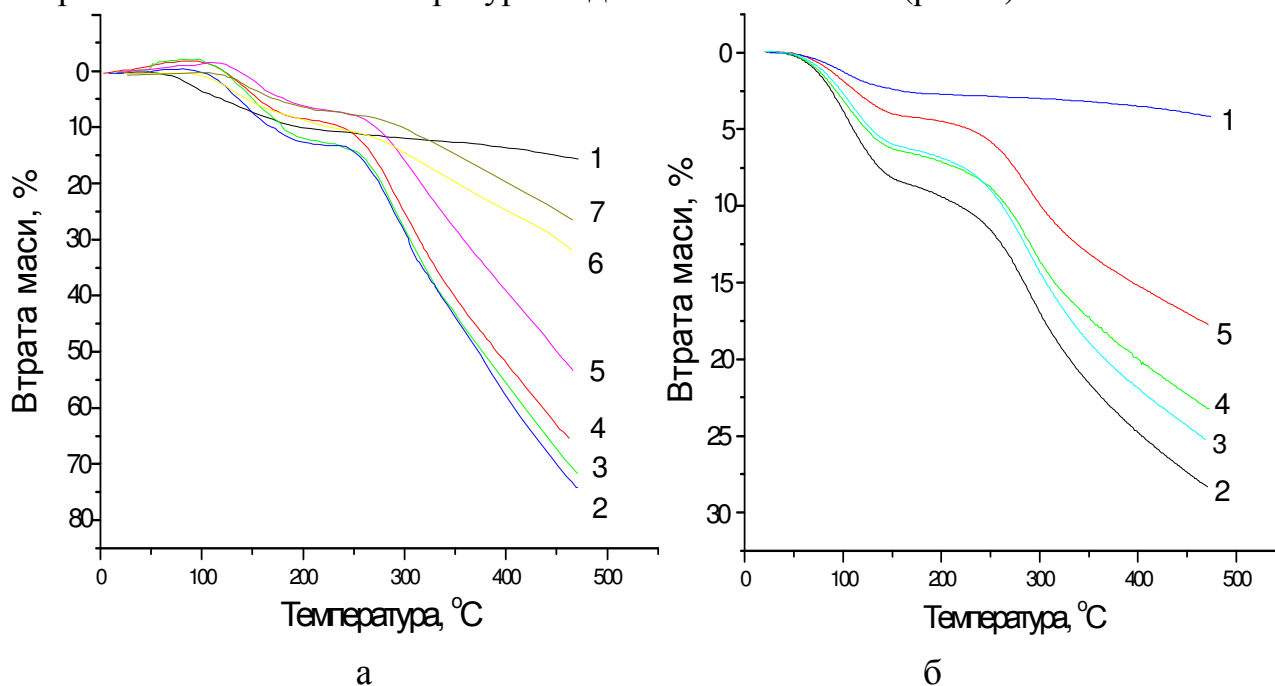


Рис. 1 ТГ-криві зразків Кр-Гл (1), ПАН (2) та ПАН/Кр-Гл (3, 4, 5) в атмосфері повітря (а) та азоту (б). Співвідношення ПАН:Кр-Гл в зразках: 3 – 1:1; 4 – 1:2; 5 – 1:4

Втрата маси зразками при деструкції в атмосфері азоту є значно нижчою, практично, у 2,5 раза ніж у повітрі. Збільшення вмісту Кр-Гл у композиті призводить до деякого зниження температури початку деструкції ПАН, як в азоті, так і в атмосфері повітря та зменшення втрати маси зразками в кінцевому результаті ($T=460\text{ }^{\circ}\text{C}$) в обох випадках.

Для досліджених зразків характерний приріст маси при нагріванні у повітрі та азоті в межах $20\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ становив до 1,2 % [1]. Різна втрата маси зразками ПАН та ПАН/Кр-Гл в межах температур $90\text{--}460\text{ }^{\circ}\text{C}$ у середовищі повітря (рис. а) та азоту (рис. б) зумовлена внеском окиснювальних процесів у атмосфері повітря в загальний процес термічної деструкції ПАН, що відбувається після $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. рис. 1 та табл. 1).

Табл. 1. Втрати маси композитами в різних атмосферах, %

Атмосфера	Зразки			
	Кр-Гл	ПАН	ПАН/Кр-Гл (2:1)	ПАН/Кр-Гл (1:1)
$T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$				
Азот	1,2	3,8	3,1	1,8
Повітря	3,0	+1,0*	3,0	0,0
$T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$				
Азот	2,8	11,6	9,5	5,8
Повітря	10,1	12,2	25,1	9,0
$T=460\text{ }^{\circ}\text{C}$				
Азот	4,1	27,9	22,8	17,3
Повітря	7,02	67,0	71,0	53,0

* цим зразкам властивий приріст маси.

Початок деструкції полімеру в композиті зміщується у бік вищих температур зі збільшенням вмісту Кр-Гл, починаючи зі співвідношення ПАН: Кр-Гл як 1:1. Підтверджено тристадійний характер втрати маси всіма дослідженими зразками в інтервалі температур $90\text{--}460\text{ }^{\circ}\text{C}$. Синтезовані зразки мають різний ступінь кристалічності ПАН [1]. Встановлено, що між поверхнею Кр-Гл і макромолекулами ПАН існує слабка міжфазова взаємодія.

Термічні властивості композитів на основі ПАН та Кр-Гл показують, що природні мінерали складної хімічної формули можуть бути добрими наповнювачами компонентами композитних матеріалів на основі електропровідних полімерів.

[1] Яцишин М., Гринда Ю., Кунько А., Думанчук Н. Термічна стабільність композитів поліанілін/кремнезем-глауконіт // Вісник Львів. ун-ту. Серія. хім. 2011. Вип. 52. (в друці).

[2] Olad A., Rashidzadeh A. Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites // Progr. Org. Coatings. 2008. Vol. 62. P. 293–298.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЗАЩИТНЫХ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ ИХ СТРУКТУРЫ

Шалыгина О.В., Воронов Г.К., Брагина Л.Л., Миронова Г.И.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

galina_mironova@ukr.net

Химическая стойкость стекол и стеклоэмалевых покрытий – это способность противостоять разрушающему действию воды и водяного пара, растворов кислот, солей и щелочей, а также действию различных химических реагентов [1]. Термическая стойкость характеризует способность стеклопокрытий выдерживать перепады температур без разрушения. Обеспечение необходимых показателей химической и термической стойкости достигается путем регулирования содержания компонентов стеклоэмалей, которые создают структуру стекла и отвечают за ее связанность. Основой химически и термически стойких эмалей являются алюмоборосиликатные стекла при содержании B_2O_3 до 17 %, в состав которых входят также щелочные и щелочноземельные оксиды [2].

Цель нашей работы состояла в исследовании роли соотношения стеклообразующих SiO_2 , B_2O_3 и Al_2O_3 и модифицирующих MeO и Me_2O соединений на вышеуказанные свойства стеклоэмалевых покрытий, применяемых для защиты стальных емкостей бытовой нагревательной аппаратуры.

Прочность структуры алюмоборосиликатного стекла характеризуют такие показатели, как f_{Si} – связанность кремний-кислородного каркаса и ψ_B – координационный показатель для бора и алюминия в структуре стекла. Алюминий и бор способны замещать кремний в структурной сетке кремний-кислородного каркаса. Встраивание групп $[AlO_{4/2}]$ в сетку щелочесиликатных стеклоэмалей имеет двойственный результат: увеличение количества мостиковых связей $\equiv Si - O - Si \equiv$ за счет перехода щелочных ионов к алюмокислородным тетраэдрам для компенсации их отрицательных зарядов и одновременное уменьшение количества этих связей за счет образования связей $\equiv Si - O - Al \equiv$. Этот процесс условно можно назвать деполимеризацией кремнезема в структуре стекла. Это происходит за счет образования комплексного каркаса на основе алюминия, бора и кремния [3].

В данной работе регулирование свойств стеклоэмалевых покрытий проводили корректированием содержания оксида бора, учитывая значения ψ_B . При $\psi_B \geq 1$ бор находится в тетраэдрической координации, что обуславливает его положительное влияние на химическую и термическую стойкость стеклопокрытия. При указанных значениях ψ_B алюминий в сетке стекла также находится в виде тетраэдров. В этом случае Al выполняет роль стеклообразователя и упрочняет структуру стеклопокрытия, повышая его химическую и термическую стойкость.

Разработанные покрытия прошли испытания на термостойкость по режиму 20-200-15°C на протяжении 5 термоциклов – без разрушений. Химическая стойкость определялась в соответствии с DIN 4753-3 – выдержка образца в течение $\tau = 60$ мин в 10-% растворе лимонной кислоты – удельные потери массы не превысили допустимых европейским стандартом норм – менее 3,5 г/м².

- [1] Технология эмали и защитных покрытий / [Брагина Л.Л., Зубехин А.П., Белый Я.И. и др.] ; под ред. Л.Л. Брагиной. – Х. : НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с.
- [2] Петцольд А. Эмаль и эмалирование: справочное издание: / Петцольд А., Пешманн Г.[Пер. с нем.]. – М.: Металлургия, 1990. – 576 с.
- [3] Дуброво С.К. О кислотоустойчивости щелочалюмосиликатных стекол / Дуброво С.К. // Физика и химия стекла. Том 4, – 1978 – № 4.– С. 15-19.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОНАТА МАРГАНЦА, ОКСАЛАТА МАРГАНЦА И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМОЛИЗА

Пузан А.Н., Баумер В.Н.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
cactus-x113@mail.ru

Оксиды переходных металлов находят широкое применение в технике, в частности, для изготовления миниатюрных аккумуляторов, и поэтому химические процессы, связанные с их получением, представляют несомненный интерес. Кроме широко используемого в настоящее время получения из гидроксидов по методу «золь–гель», такие оксидные системы можно получать из других неорганических солей с низкой термической устойчивостью. Наиболее надежным методом контроля состава исходных веществ и образующихся продуктов является рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием метода Ритвельда для обработки рентгенограмм. В силу сказанного объектами исследования в данной работе выбраны карбонат марганца (I), дигидрат оксалата марганца (II) и продукты их термолита.

Соли получали химическим осаждением из водных растворов двумя способами: а) медленным сливанием нагретых разбавленных растворов и б) быстрым сливанием концентрированных растворов при комнатной температуре. РФА высушенных на воздухе осадков показал, что их состав соответствует заданному. При этом для (I) наблюдалось значительное различие в размерах осажденных частиц. Для (II) эти различия не столь существенны, но структура соли при этом является заметно разупорядоченной. Расчетами по методу Ритвельда подтверждено, что разупорядочение вызвано определенными смещениями оксалат-марганцевых цепочек в структуре. Дериватографическое исследование термолита солей (I) и (II) при нагреве до 600° показало, что (I) разлагается плавно в широком интервале температур, тогда как (II) термолит является многостадийным. В частности, для (II) выделен и исследован безводный оксалат марганца. Для обеих солей проведено рентгеноструктурное исследование оксидов, образующихся в результате термолита

МІНЕРАЛЬНІ СОРБЕНТИ З МАГНІТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ НА ОСНОВІ САПОНІТОВИХ ГЛИН ТАШКІВСЬКОГО РОДОВИЩА

Співак В.В.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

spivakmax@rambler.ru

На сьогоднішній день перед промисловістю України постає актуальна задача розширення мінерально-сировинної бази і максимально можливого переведення виробництва на вітчизняну сировину. В нашій країні геологами відкриті багаті запаси природної сировини – бентонітів, каолінів, сапонітів та ін. В багатьох областях України (Черкаській, Хмельницькій, Тернопільській та в АР Крим) виявлені значні поклади бентонітових глин – загалом більше 100 родовищ. Проте, значна їх частина не знайшла промислового застосування з різних причин: через незначні запаси, складність гірничо-технічних умов залягання, порівняно невисокий вміст основної породи або низьку якість, обумовлену підвищеним вмістом вільного кварцу та карбонатних включень. Однак, основною причиною затримки використання глинистих мінералів України являється недостатність фундаментальних досліджень фізико-хімічних характеристик останніх та методів покращення їх якості і, як наслідок, розширення діапазону їх промислового застосування.

Добре відомо, що в нашій країні та за кордоном глинисті мінерали широко використовуються в промисловості і техніці в якості ефективних сорбентів, йонообмінників, фільтруючих матеріалів, наповнювачів полімерів тощо. Проте, в складній екологічній та економічній ситуації, яка склалася в Україні, Білорусії, Росії та інших країнах пострадянського простору, першочергова задача перед вченими і спеціалістами полягає в тому, щоб визначити шляхи раціонального використання дешевої природної мінеральної сировини для охорони повітряного та водного басейнів. В зв'язку з цим інтенсивно триває пошук нових, більш ефективних методів покращення якісних показників глин і, як показують результати наукових робіт, такі дослідження відкривають великі перспективи використання природних мінеральних сорбентів для очищення природних та стічних вод.

Дана робота присвячена дослідженню покладів бентонітових глин Ташківського родовища Хмельницької області, основним компонентом яких являється триоктаедричний смектит – сапоніт.

Можливість модифікування поверхні глинистих мінералів сприяє отриманню специфічних, селективних, універсальних та високоякісних адсорбентів. Імобілізація на поверхні дисперсних часточок різноманітних лігандів, обмінних йонів та важливих аналітичних реагентів, магніострийнятливості та здатності до утворення органо-мінеральних комплексів дають суттєвий поштовх розробці гібридних сорбентів на основі глинистих мінералів.

Аналіз літературних джерел показав, що вибір методу активації глинистих мінералів залежить не лише від їх якісного та кількісного складу, а й від кінцевої мети модифікування. Однією з основних задач сучасної промислової хімії являється отримання матеріалів зі заздалегідь заданими властивостями. Особливо велике значення набуває проблема регулювання властивостей поверхні для таких матеріалів як адсорбенти, носії, каталізатори, ефективна участь яких в різних технологічних процесах обумовлена саме поверхневими властивостями: природою активних центрів, пористістю, величиною питомої поверхні тощо.

Проведені раніше численні експериментальні дослідження [1,2] показали, що сапоніт Ташківського родовища є перспективним матеріалом для виготовлення адсорбентів широкого спектру дії як з точки зору економіки, так і з погляду на вирішення екологічних проблем.

Проте найбільшим проблемним питанням постало відділення осаду від очищеного водного розчину. Оскільки природний мінерал містить гематит та включення заліза в кристалічній ґратці, що обумовлює магнітну сприйнятливність матеріалу, нами запропоновано відділяти осад за допомогою магнітної сепарації.

Перспективність даної технології визначається наступними перевагами перед традиційними методами очищення забруднених стічних вод:

- забезпечується високий ступінь очищення водних систем завдяки комплексній сорбційно-коагуляційній дії реагенту на основі сапоніту;
- значно знижується об'єм та вологість отриманих осадів, котрі можна утилізувати, або використовувати повторно;
- застосування сорбенту з магнітними властивостями на основі сапонітового мінералу при очищенні забруднених вод реалізується як замкнутий (безвідходний) процес;
- скорочуються виробничі площі шляхом об'єднання таких вузлів технологічної схеми як фільтрація та відстоювання і зменшується тривалість технологічного циклу очищення води;
- процес очищення води повністю автоматизується.

Сорбенти на основі високодисперсних сапонітових глин можуть використовуватися для очищення СВ від широкої гама забруднювачів, таких як йони важких металів, радіонукліди, барвники, токсичні органічні речовини. Запропонована технологія без суттєвої реконструкції може впроваджуватися на існуючих очисних станціях. Оптимальне дозування сорбенту при вмісті поллютантів до 100 мг/дм³ сягає 50-500 мг/дм³. Ефективність очищення залежить значною мірою від властивостей та виду забруднювачів і досягає 95÷98 %.

[1] Бабчук, М.М. Використання сапоніту для очищення стічних вод від барвників / М.М.Бабчук, О.Ф. Алексеев, І.М. Астрелін // Східно-Європейський журнал провідних технологій. – 2009. – №5/5(41). – С.41-45.

[2] Співак, В.В. Адсорбція йонів важких металів природними та модифікованими бентаноїдами / В.В. Співак, І.М. Астрелін // Вісник НТУ «ХПІ». Збірник наукових праць. ТВ «Хімія, хімічна технологія і екологія» – Харків. – 2010. – Вип.11.– С.117-127.

ГІБРИДНІ БІПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ TS-1/MCM-41

Сторчак З.О.¹, Гринь С.В.², Левчик В.М.¹, Алексєєв С.О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² Інститут фізичної хімії НАН України ім. Л.В. Писаржевського
zoikin@bigmir.net

Каталітичне окиснення є важливим сучасним методом синтезу багатьох хімічних, агрохімічних та фармацевтичних речовин. Важливою у теперішній час задачею є створення нових недорогих, активних та безпечних каталізаторів, що матимуть перспективи використання у промисловості.

Мікропористі титано-силікатні цеоліти типу TS-1 є активними каталізаторами реакцій окиснення невеликих органічних молекул. Однак, невеликі розміри пор цеоліту призводять до ряду обмежень: великі органічні молекули не мають змогу дістатися до активних центрів через свій великий розмір, мають місце дифузійні утруднення та швидка втрата активності каталізатору внаслідок блокування пор побічними продуктами реакцій. Тому перспективним є застосування матеріалів з порами більшого діаметру, а саме - мезопористих матеріалів впорядкованої будови для окиснення великих молекул. Однак, каталітична активність таких матеріалів не дуже висока, а їх впорядкована структура є нестійкою у часі. Тому актуальною є задача створення каталізатору, який поєднував би властивості цеолітів та мезопористих матеріалів.

В роботі проводився синтез таких матеріалів шляхом агрегації частинок золю цеоліту у присутності органічного темплату, наявність якого призводить до утворення впорядкованої мезопористої структури. Одержані матеріали охарактеризовані із застосуванням методів ІЧ-спектроскопії, УФ-спектроскопії дифузійного відбиття, а також методами рентгенофазового аналізу та адсорбції азоту. Їх каталітичні властивості були досліджені у модельній реакції окиснення циклогексану пероксидом водню у рідкій фазі.

Наявність цеолітної фази в одержаних матеріалах підтверджено методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії. Ступінь цеолітизації композитів зростає при збільшенні часу та температури старіння первинного золю частинок TS-1. Методом малокутового рентгенофазового аналізу показана гексагонально-впорядкована структура (типу MCM-41) одержаних матеріалів. Дані адсорбції азоту показали, що всі одержані композити містять як мікро-, так і мезопори, характерні для TS-1 та MCM-41 відповідно. За даними спектроскопії дифузійного відбиття в УФ області одержані матеріали містять як чотирьох-, так і шестикоординовані атоми титану. Каталітична активність гібридних TS-1/MCM-41 матеріалів у рідинно-фазному окисненні циклогексану пероксидом виявилася вищою у порівнянні з титанвмісним MCM-41, але нижчою порівняно з TS-1.

АНАЛИЗ СВЯЗИ СРЕДНЕГО ЗАРЯДА ЯДЕР С ШИРИНОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ И ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ $A^V_2B^{VI}_3$ (ГДЕ A^V – As, Sb, Bi; B^{VI} – S, Se, Te)

Тацькар А.Р., Козьма А.А., Барчий И.Е.

ГВУЗ «Ужгородский национальный университет»

Anton_Kozma@yahoo.com

Соединения $A^V_2B^{VI}_3$ (где А – As, Sb, Bi; В – S, Se, Te) относятся к полупроводниковым веществам, которые уже применяются в технике [1]. Научный интерес к этим объектам не ослабевает, потому что продолжается поиск на их основе новых материалов (сложные тернарные и тетрарные соединения, твердые растворы, эвтектические композиции), которые могут обладать улучшенными параметрами. Физико-химические, оптические, электрофизические, термоэлектрические и др. характеристики твердотельных веществ определяют перспективу их практического использования. К таким параметрам относят температуру плавления, энтальпию и энтропию плавления, электро- и теплопроводность, термо-ЭДС, ширину запрещенной зоны и ряд остальных.

Все свойства, в свою очередь, зависят от природы химической связи. В полупроводниковых соединениях химическая связь реализуется взаимодействием ковалентной, ионной и металлической составляющих. Ионный компонент влияет на асимметрию электронной плотности, что провоцирует разницу между максимумом и минимумом периодического потенциала в поле кристалла. Ширина запрещенной зоны (ΔE) прямо пропорциональна этой разнице – увеличение доли ионности связи увеличивает ΔE . Кроме того, характер химической связи зависит от температуры плавления ($T_{пл}$) сложного вещества и среднего заряда ядер атомов (Z_{cp}), которые образуют данное соединение.

Исходя из вышесказанного, должна существовать некая корреляция между ΔE , $T_{пл}$ и Z_{cp} для однотипных химических соединений [2, 3].

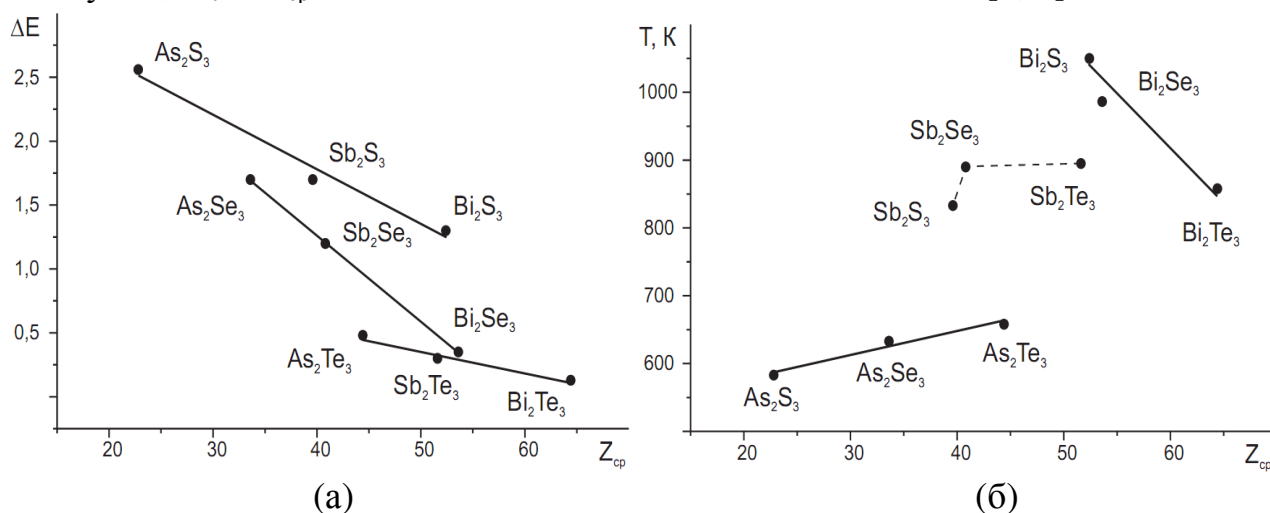


Рис. 1. Зависимости ширины запрещенной зоны (а) и температуры плавления (б) от среднего заряда ядер в соединениях $A^V_2B^{VI}_3$

Графические зависимости и их анализ указывают на некоторую закономерность при изменении температуры плавления и ширины запрещенной зоны соединений при изовалентных заменах $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ или $S \rightarrow Se \rightarrow Te$. Линейная зависимость между шириной запрещенной зоны и Z_{cp} наблюдается между соединениями-аналогами, которые сгруппированы по аниону (рис. 1 а). При этом зависимость ΔE указанных соединений от среднего заряда ядра может быть описана простым эмпирическим выражением:

$$y = a + b \times x,$$

где $y = \Delta E$, $a = \Delta E_0$, $b = -\beta$, $x = Z_{cp}$.

Для сульфидов: $\Delta E_0 = 3,643$ эВ, $\beta = 0,0475$ эВ; для селенидов: $\Delta E_0 = 4,052$ эВ, $\beta = 0,0700$ эВ; для теллуридов: $\Delta E_0 = 1,257$ эВ, $\beta = 0,0175$ эВ.

Для соединений $Bi_2S_3(Se_3, Te_3)$ при замене $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ температура плавления уменьшается, что, скорее всего, объясняется спецификой кристаллической структуры этих соединений и увеличением доли металлической составляющей химической связи (рис. 1 б). Для $As_2S_3(Se_3, Te_3)$, при аналогичной замене, наблюдается увеличение температуры плавления, но при этом уменьшается ширина запрещенной зоны, что может быть следствием большей доли металлической и ковалентной составляющих. Для соединений $Sb_2S_3(Se_3, Te_3)$ зависимость $T_{пл}$ от Z_{cp} имеет нелинейный характер, однако, температуры плавления увеличиваются от Sb_2S_3 до Sb_2Te_3 , как у соединений $As_2S_3(Se_3, Te_3)$.

С ростом среднего заряда ядра, при заменах $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ и $S \rightarrow Se \rightarrow Te$, ширина запрещенной зоны уменьшается, что, по-видимому, связано с понижением ионной и увеличением металлической составляющей химической связи. Значения $T_{пл}$ и ΔE рассмотренных соединений взяты из [1].

[1] Новоселова А.В., Лазарев В.Б. и др. Физико-химические свойства полупроводников. – М.: Наука. – 1979. – 340 С.

[2] Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М: Высшая школа. – 1982. – 528 С.

[3] Кязым-заде А.Н., Джахангирова С.А., Гасанова Л.Г., Салманов В.М. О связи ширины запрещенной зоны соединений $A^{III}B^{VI}$ и $A^{III}_2B^{VI}_3$ со средним зарядом ядер // Неорганические материалы. – 1993. – т. 29, №4. – С. 578-579.

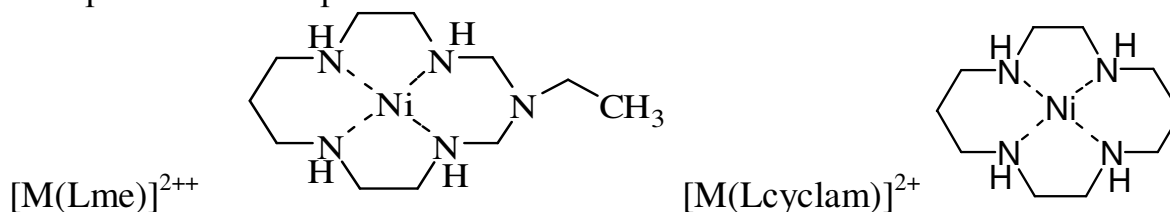
СИНТЕЗ, КРИСТАЛІЧНА БУДОВА ТА ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ МАКРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК НІКЕЛЮ(II) ТА АРОМАТИЧНИХ КАРБОКСИЛАТІВ

Шульга Ю. Л., Цимбал Л. В.

Інститут фізичної хімії ім.Л.В.Писаржевського НАН України, м. Київ

shulga_julia2007@ukr.net

Пористі кристалічні матеріали, побудовані на основі комплексів металів (так звані метал-органічні каркаси, МОК), є одним з об'єктів неорганічної хімії який викликає сьогодні значний інтерес. Він обумовлений в першу чергу перспективними з прикладної точки зору функціональними властивостями таких матеріалів (оптичними, магнітними, сорбційними тощо). В даній роботі як будівельні блоки для створення нових МОК були використані комплекси нікелю(II) з макроциклічними лігандами, будова яких наведена нижче, та аніонами ароматичних карбонових кислот.



Взаємодією перхлоратних солей макроциклічних комплексів нікелю(II) з натрієвими солями ароматичних карбонових кислот (ВТВ³⁻ = 4,4',4''-бензол-1,3,5-трилтрибензоат, VTetC⁴⁻ = 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилат, DPhDC²⁻ = 4,4'-дифенілдикарбоксилат) в суміші вода/ДМФ було отримано ряд кристалічних матеріалів, що містять макроциклічну та карбоксилатну складові. Склад отриманих сполук встановлено за допомогою елементного аналізу, електронної та ІЧ спектроскопії. Кристалічна будова деяких з отриманих комплексів, а саме, $\{[Ni(L_{me})(DPhDC)] \cdot 2H_2O\}_n$, $\{[Ni(L_{me})_3(VTV)_2] \cdot 8H_2O\}_n$ та $\{[Ni(L_{cyclam})_3(VTV)_2] \cdot 9H_2O\}_n$, встановлена методом рентгеноструктурного аналізу.

Всі перераховані вище сполуки є координаційними полімерами, що утворюють одновимірні (1D) або двовимірні (2D) кристалічні каркаси за рахунок реалізації місткової функції відповідного карбоксилату, який займає аксіальні положення в координаційних сферах іонів металу сусідніх макроциклічних субодиниць. Отримані дані свідчать, що комплекси з аніоном DPhDC²⁻ побудовані з одновимірних 1D координаційних полімерів, що перехрещуються трьох напрямках, що приводить до появи в їх кристалічних ґратках циліндричних каналів діаметром близько 8 Å, заповнених кристалізаційними молекулами води.

Сполуки, утворені VTV³⁻, представляють собою 2D координаційні полімери, в яких карбоксилатний ліганд проявляє трис-монодентатну місткову функцію. 2D полімерні агрегати за рахунок π-стекінг взаємодії центральних бензольних кілець ліганду утворюють переплетені подвійні шари. Показано, що наявність розгалуженої супружної ароматичної система в карбоксилатній

складовій МОК приводить до того, що отримані сполуки проявляють люмінесцентні властивості.

Встановлено, що МОК на основі $DPhDC^{2-}$ та H_2BtetC^{2-} при дії на них газоподібного SO_2 переходять у сполуки нікелю(III), які були охарактеризовані методами ІЧ, електронної спектроскопії та рентгенофазового аналізу. Взаємодія дифенілдикарбоксилатних комплексів нікелю(II) з SO_2 протягом 5 хв. приводить до зміни їх кольору з рожевого на жовтий, що підтверджується спектрами дифузного відбиття продуктів окиснення. Наявність в них нікелю(III) підтверджується даними ЕПР спектроскопії.

Методом поверхневого плазмонного резонансу та АСМ мікроскопії показана можливість самоорганізації комплексу нікелю з аніоном $DPhDC^{2-}$ на поверхні золота, модифікованого карбоксильними групами.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

КСЕРОГЕЛЬ, МОДИФІКОВАНИЙ КСИЛЕНОЛОВИМ ОРАНЖЕВИМ У ВІЗУАЛЬНОМУ ТЕСТОВОМУ АНАЛІЗІ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ Cu(II)

Афанасьєва О. Ю., Христенко І. В.

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

Ellenka555@gmail.com

Створення зручних та надійних тест-засобів для моніторингу об'єктів навколишнього середовища є одним з актуальних напрямків сучасної аналітичної хімії. Поширене використання в якості носіїв в тест-методах знаходять гібридні органо-мінеральні матеріали, які поєднують специфічні функціональні властивості органічного реагенту з механічними та морфологічними властивостями неорганічної матриці.

Одним із методів добування гібридних органо-мінеральних матеріалів є золь-гель синтез, який дозволяє керувати властивостями і структурою отриманого матеріалу на молекулярному рівні.

Метою даної роботи було добути органокремнеземний матеріал модифікований ксиленоловим оранжевим та дослідити комплексоутворення іонів міді (II) з добутим матеріалом.

Схема золь-гель синтезу ксерогелю модифікованого ксиленоловим оранжевим надано на рис. 1.

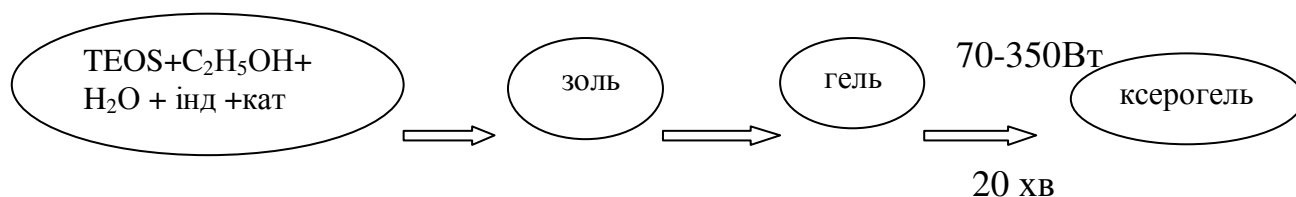


Рис.1 Схема отримання ксерогелю (TEOS – тетраетоксисилан, інд – ксиленоловий оранжевий (КО), кат – $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)

Було досліджено сорбцію іонів Cu(II) на поверхні ксерогелю із розчинів з різною кислотністю. Методом спектроскопії дифузного відбиття досліджено спектральні властивості ксерогелю після контакту з розчинами сульфату міді (рис. 2).

Порівнюючи спектри поглинання ксерогелю, модифікованого КО до і після контакту з розчинами сульфату міді (II) спостерігаємо зміну положення смуги поглинання та появу додаткових смуг поглинання, що є наслідком утворення комплексів з іонами Cu(II) .

Знайдено, що найбільш інтенсивне забарвлення спостерігається при контакті матеріалу з іонами Cu(II) із розчинів з рН 4-5, що надає перспективи для подальших досліджень сорбції іонів міді при заданих умовах за допомогою ксерогелю модифікованого ксиленоловим оранжевим.

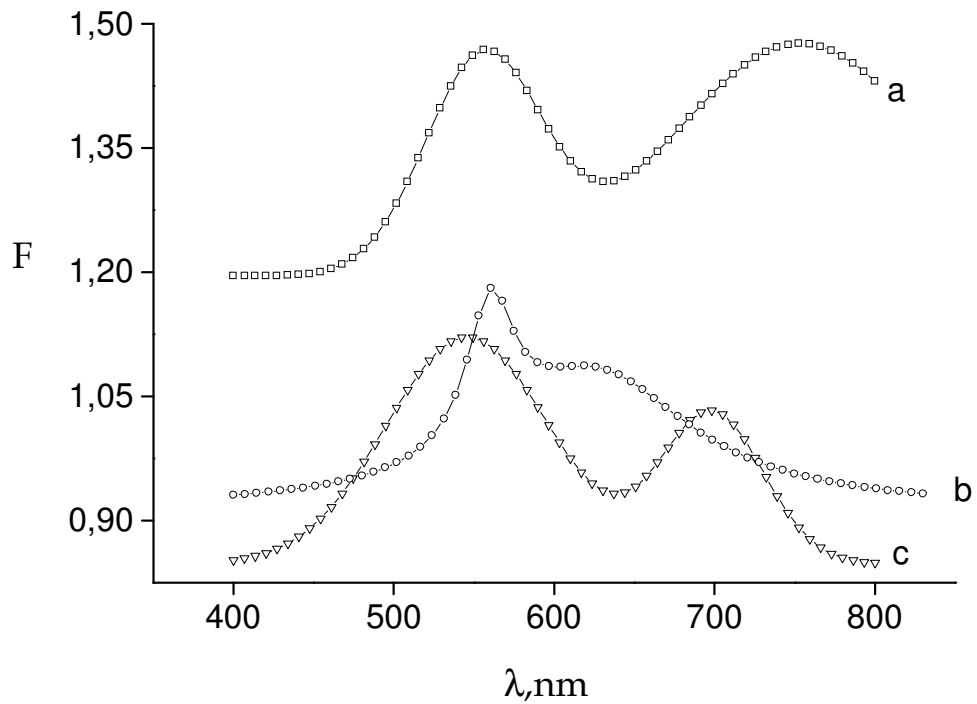


Рис. 2. Спектри поглинання ксерогелю, модифікованого КО з адсорбованими іонами $\text{Cu}(\text{II})$ (а – рН 4; б – рН 6; с – рН 8)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОРУБИНА МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА КОММЕРЧЕСКИХ ПЛАСТИНАХ И ПЛАСТИНАХ С МОНОЛИТНЫМ СЛОЕМ СОРБЕНТА

Булгакова А.В., Фролова А.М., Калмыкова М.С., Логинова Л.П., Бойченко А.П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Bulgakova.Alena.Vladimirovna@gmail.com

Тонкослойная хроматография (ТСХ) широко используется для контроля содержания примесей и пищевых добавок, в частности, красителей. Новые возможности ТСХ связаны с применением пластин с тонким монокристаллическим слоем сорбента. Разделение веществ на монокристаллическом сорбенте отличается высокой эффективностью и скоростью, сокращается в несколько раз время хроматографирования и расход подвижной фазы.

В данной работе сопоставлены возможности обнаружения и определения пищевого красителя азорубина (кармоазина) в напитках методом ТСХ на нормальнофазовых коммерческих пластинах с закрепленным слоем порошкообразного силикагеля (Sorbfil) и на пластинах с тонким монокристаллическим слоем сорбента. Последние получены в лаборатории методом золь-гель синтеза по методике, разработанной авторами ранее [1].

Для извлечения красителя из объектов анализа испытаны методы ион-парной экстракции хлороформом (цетилпиридиний хлорид как ион-парный реагент) и гидрофильной экстракции изопропанолом [2] (сульфат аммония как высаливатель, вызывающий разделение фаз). Установлено, что гидрофильная экстракция в расслаивающейся системе гораздо лучше подходит для извлечения азорубина, чем экстракция его ионного ассоциата в хлороформ.

Пробоподготовку напитков для определения азорубина начинали с удаления углекислого газа. Затем в 10 мл пробы растворяли при перемешивании 7.5 г сульфата аммония до получения насыщенного раствора, добавляли 1 или 2.5 мл изопропанола и встряхивали. Система расслаивалась в течение 1-2 мин, окрашенный органический слой отбирали пипеткой. Аналогично готовили градуировочные растворы, содержащие от 25 до 200 мкг/л азорубина. Для разделения на пластинах Sorbfil использовали подвижную фазу, состав которой был оптимизирован ранее [3]: пиридин : изопропанол : ледяная уксусная кислота : гексан : вода в объемных соотношениях 7.7 : 3.1 : 3.1 : 3.0 : 1. Для пластин с монокристаллическим слоем такая подвижная фаза оказалась непригодной (слой сорбента растрескивался), и хроматографирование проводили с подвижными фазами состава толуол-метанол (1:3), бензол: метанол (3:2), ксилол:метанол (1:3).

После хроматографирования пластины высушивали, изображение сканировали и сохраняли в формате tif без сжатия. Для обработки изображения использовали программы Adobe Photoshop и Matlab. Алгоритм обработки с использованием Adobe Photoshop включал установление границ пятна; определение средней интенсивности пикселя выделенного пятна; вычитание фона и расчет функций, отражающих интенсивность изображения по трем

цветовым координатам. В качестве аналитического сигнала для определения красителя испытаны следующие функции: I_R , I_G , I_B — интенсивности окраски пятна по каждой координате цвета R, G, B; I_{cp} — интенсивность окраски пятна, усредненная по трем координатам; I_{GB} — интенсивность, усредненная по двум координатам G и B. Все типы функций обеспечили линейность градуировочных графиков в диапазоне концентраций азорубина от 50 до 150 мкг/л. Линейность во всем диапазоне концентраций — от 25 до 200 мкг/л — обеспечивало использование в качестве аналитического сигнала величин R_{max} , G_{max} , B_{max} — максимальной интенсивности пикселя в пятне для каждой цветовой координаты, а также их суммы.

Для обработки изображений в среде прикладного пакета Matlab составлена программа вычисления суммы интенсивностей всех пикселей каждого пятна с отсечением фона. Использование полученных величин в качестве аналитического сигнала также обеспечивало линейность градуировочного графика во всем диапазоне концентраций азорубина от 25 до 200 мкг/л. Таким образом, развиваемый подход обеспечит количественное определение азорубина по данным ТСХ.

При определении азорубина наблюдались следующие отличия пластин с монолитным слоем сорбента от традиционных коммерческих пластин для ТСХ: (i) на пластину с монолитным слоем требуется наносить меньший объем пробы — 0.4 мкл вместо 1 мкл; (ii) как следствие, несколько смещен рабочий диапазон концентраций: минимальная концентрация градуировочного раствора составляет 50 мкг/л вместо 25 мкг/л; (iii) время хроматографирования сократилось от 40 мин до 5 мин; (iv) разделение происходит при длине пробега подвижной фазы 2 см вместо 8 см для пластин Sorbfil.

[1] Фролова А.М., Коновалова О.Ю., Бойченко А.П., Логинова Л.П. Золь-гель синтез монолитных слоев и их применение в тонкослойной хроматографии // Химия, физика и технология поверхности — 2010. — Т.1, №4. — Р. 423-430.

[2] Коренман Я.И., Суханов П.Т., Санникова Н.Ю., Антонец С.С. Закономерности экстракции синтетических пищевых красителей в системах гидрофильный растворитель–водно-солевой раствор. // Актуальные вопросы современной науки и образования — №1-4, — С. 63-67.

[3] Бойченко А.П., Чухлеб М.А., Фролова А.М., Логинова Л.П. Новый хемометрический подход для оптимизации разделения в нормально-фазовой тонкослойной хроматографии // Методы и объекты химического анализа — 2010 — Т. 5, №1, — С. 38-45.

ТЕСТ-ОБНАРУЖЕНИЕ СМЕСИ КАТЕХИНОВ С ИНДИКАТОРНЫМИ ПЛЕНКАМИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНОВОГО ГЕЛЯ

Вербицкая А.В., Коновалова О.Ю., Логинова Л.П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Alusa23@mail.ru

Катехины относятся к обширной группе природных соединений — биофлаваноидам, обладающим Р-витаминным действием. Катехины содержатся в больших количествах в зеленом чае и обеспечивают его антиоксидантные свойства; в медицине используется препарат витамина Р из катехинов чайного листа. В настоящее время активно развивается сравнительно новое направление аналитической химии — тестовые методы. Большинство работ в этой области посвящено анализу неорганических веществ, в то время как тест-методик обнаружения и определения биологически активных веществ значительно меньше. Разработка методик экспрессного и дешевого контроля содержания катехинов в пищевых продуктах и лекарственных препаратах является актуальной задачей аналитической химии.

Разработанная тест-методика обнаружения катехинов основана на реакции их взаимодействия с ванилином в кислой среде. В качестве тест-средств предложены индикаторные пленки на основе желатинового геля, содержащие ванилин и додецилсульфат натрия (ванилин-пленка) [1,2]. После контакта с раствором катехинов в хлороводородной кислоте светло-желтые ванилин-пленки становились малиновыми. Максимум светопоглощения индикаторных пленок после тест-реакции находился при 500-505 нм.

Для нахождения оптимальных условий обнаружения катехинов с ванилин-пленками как влияющие факторы исследовались: реагент для создания кислой среды и его концентрация в растворе, время контакта индикаторных пленок с анализируемым раствором, время наблюдения аналитического эффекта. Для создания кислой среды исследовали хлороводородную, серную, азотную, хлорную и уксусную кислоты. Лучшие результаты показали хлороводородная и хлорная кислоты. Реакцию обнаружения катехинов с ванилин-пленками необходимо проводить в присутствии 10 моль/л хлороводородной кислоты. Оказалось, что окраска ванилин-пленок после контакта с раствором аналита нестабильна, поэтому исследовали изменение окраски пленок во времени. Для получения максимального и стабильного аналитического эффекта достаточно выдерживать ванилин-пленки в растворе катехинов 2 мин и наблюдать изменение окраски пленок через 30 мин после контакта с раствором аналита.

[1] L.P. Loginova, O.Yu. Konovalova, Talanta, 77, №2 (2008) 915-923.

[2] Л.П. Логинова, О.Ю. Нестеренко, Вестник Харьк. нац. ун-та, Серия Химия, №731, вып. 14 (2006) 112-119.

АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ (R)-АЛІЛ 1,3,4-ТРИМЕТИЛЦИКЛОГЕКС-3-ЕНКАРБОКСИЛАТУ МЕТОДОМ ГАЗОРІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

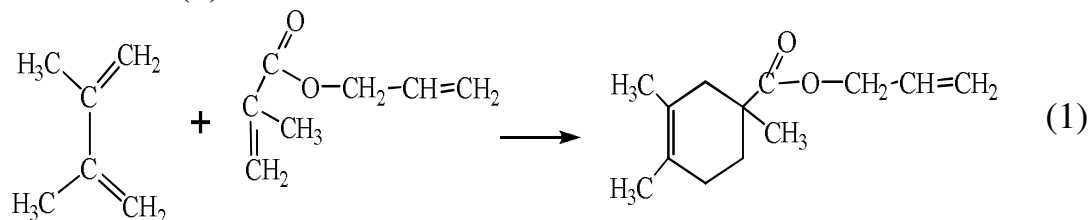
Польова І.С., Полюжин І.П., Маршалок Г.О., Гладій А.І.

Національний університет «Львівська політехніка»

AndriyHladiy@gmail.com

Алкілциклогексенкарбоксилати та їх похідні використовують для створення косметичних засобів: лосьйонів, емульсій для тіла, шампунів, денних та нічних кремів, парфумерних композицій, а також харчових ароматизаторів. Вони є цінною сировиною для синтезу лікарських препаратів, які інгібують біосинтез холестерину і помітно знижують його рівень в крові [1]. Завдяки діелектричній анізотропії їх використовують як компоненти рідко-кристалічних композицій для електрооптичних приладів. На основі алкілциклогексенкарбоксилатів синтезують поліфункціональні мономери різної будови з наперед заданим комплексом фізико-хімічних характеристик [2].

Для отримання (R)-аліл 1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилату (АТМЦГК) використовували аліловий естер метакрилової кислоти (АЕ МК) марки «х.ч.» та 2,3-диметилбута-1,3-дієн (ДМБД), синтезований каталітичною дегідратацією 2,3-диметилбутан-2,3-діолу згідно розроблених нами способів [3, 4]. Реакція циклоприєднання ДМБД з АЕ МК протікає за наступною схемою (1):



З метою аналітичного контролю за процесом одержання АТМЦГК, нами було розроблено методику газо-хроматографічного аналізу реакційної суміші циклізації ДМБД з АЕ МК. Вибрано такі оптимальні умови хроматографування на приладі CHROM-5 : детектор за теплопровідністю - ДТП, струм детектора – 37 мА; колонка з нержавіючої сталі довжиною 2,5 м, діаметром – 3 мм, заповнена 5 % ХЕ-60 на Chromaton-N-Super 0,16-0,20 мм; температура колонки 140°C; температура детектора 150°C; температура випарника 150°C; витрата газу-носія (водень) – 22 мл/хв; реєстрацію хроматограм здійснювали за допомогою комп'ютера; масштаб реєстрації: 1:4; об'єм проби, введеної в хроматограф мікрошприцем МШ-10, складав 1 мкл.

Калібрувальні суміші готували на основі ДМБД, АЕ МК та АТМЦГК, зважуючи необхідні кількості компонентів на аналітичних терезах. Концентраційні діапазони компонентів калібрувальних сумішей були узгоджені з концентраціями відповідних речовин в реакційних пробах протягом процесу термічної циклізації ДМБД з АЕ МК.

На хроматограмах реакційних сумішей циклізації ДМБД з АЕ МК (рис.1) виявлено 3 основні піки - ДМБД ($t_R = 58$ сек), АЕ МК ($t_R = 92$ сек), АТМЦГК

($t_R = 159$ сек). За величиною $R_S(n-m)$ ступінь розділення складає не менше 99%. Ідентифікацію піків проводили за чистими речовинами.

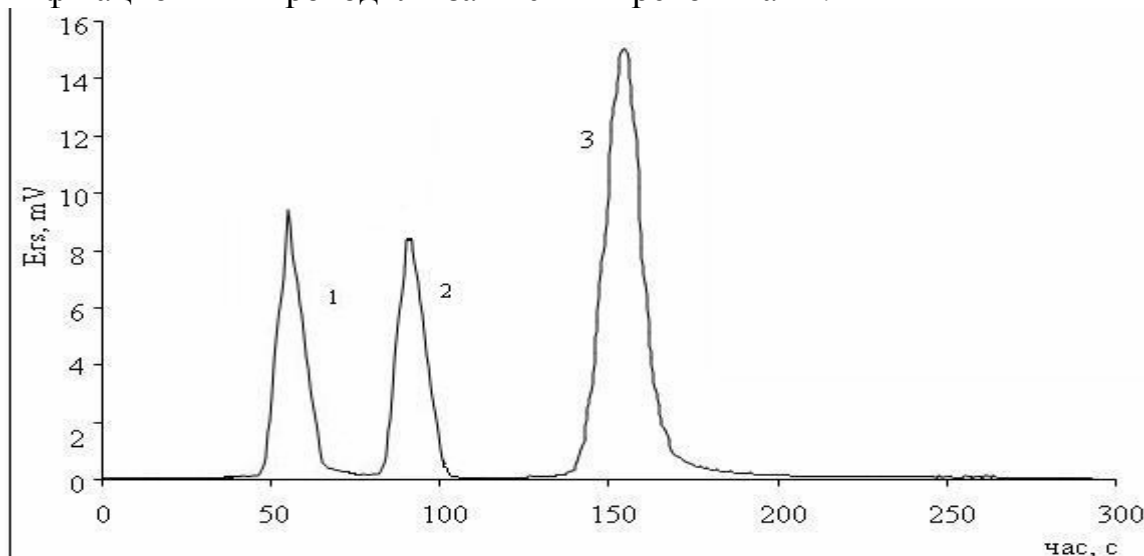


Рис. 1 Хроматограма реакційної суміші циклізації ДМБД з АЕ МК:
1 – ДМБД ($t_R=58$ сек, $T_{кип}=68^{\circ}\text{C}$); **2** – АЕ МК ($t_R=92$ сек, $T_{кип}=70^{\circ}\text{C}$);
3 – АТМЦГК ($t_R=159$ сек, $T_{кип}=102^{\circ}\text{C}$ при 3 мм рт ст)

Площа піка була взята як кількісний параметр хроматографічних піків, який не залежить від незначних змін умов хроматографування внаслідок роботи регуляторів температури та витрати газу носія. Площу піка знаходили за індивідуальною базовою лінією для кожного піку, проводячи її через точки мінімумів між піками. Площу піка, зареєстрованого в числовій формі розраховували методом чисельного інтегрування за сумою трапецій. Кількісний аналіз проводили методом внутрішньої нормалізації, оскільки методом внутрішнього стандарту попередньо було встановлено, що при термічній циклізації ДМБД з АЕ МК в дослідженому інтервалі температур $120 - 170^{\circ}\text{C}$ практично не утворюються високомолекулярні продукти, які незворотно затримуються на колонці і тому не реєструються на хроматограмі.

Встановлено, що відносна похибка визначення продукту циклізації АТМЦГК методом газо-рідинної хроматографії не перевищує 5 %.

[1] J.S. Meek and J.W. Ragsdale / The condensation of piperylene with acrylonitrile and methylacrylate// Journal American Chemical Society -1948 – v.70, p.2502-2503

[2] J. Monnin, Neuchatel: Untersuchungen uber einige enolacetate und enolather von estern der pyruvinsaeure/ Schweizerische Chemische Gesellschaft 22.September 1957 in Neuenburg // Angewandte Chemie -1957 – Jahrg. - Nr.23,v.69

[3] Пат. на корисну модель №46772, UA МПК С 07 С 11/00. «Спосіб одержання 2,3 диметилбутадієну» Польова І.С., Маршалок Г.О., Федевич М.Д., Шаповал П.Й., Ятчишин Й.Й., Абаджев С.С., Бюл.№1, 11.01.2010

[4] Пат. на корисну модель №52884, UA МПК С 07 С 11/00. «Спосіб одержання 2,3 диметилбутадієну» Польова І.С., Маршалок Г.О., Федевич М.Д., Ятчишин Й.Й., Борова О.Я., Ларук М.М., Бюл.№17, 10.09.2010

ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ В КІЛЬКІСНОМУ АНАЛІЗІ ГУАНІДІНОВИХ СПОЛУК

Свтушенко Ю.А., Куманьова М.О., Ткач В.І.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
luna_serpente@mail.ru

Визначення вмісту органічних нітрогеновмісних полімерних речовин у промисловій продукції є актуальним питанням аналітичної хімії. Існуючі методи аналізу органічних речовин, такі як спектрофотометричний, титриметричний, хроматографічний методи відзначаються як складністю та тривалістю етапу пробопідготовки, використанням токсичних і летких органічних розчинників, так і недостатньою чутливістю і селективністю, багатостадійністю аналізу та коштовністю апаратури. Тому актуальним питанням є розробка нових альтернативних методів аналізу кількісного вмісту полімерних органічних нітрогеновмісних речовин.

Солі поліалкіленгуанідинів, зокрема полігексаметиленгуанідину, широко використовуються як ефективні фунгіциди та антимикробні препарати в різних галузях промисловості, зокрема при підготовці питної води, очищенні стічних промислових вод, трубопроводів та обладнання підприємств різних галузей промисловості, для захисту нафтових родовищ та ємностей для зберігання нафти та нафтопродуктів від бактеріальної контамінації та ін.

Тому важливою проблемою є визначення кількісного вмісту поліалкіленгуанідинів, зокрема солей полігексаметиленгуанідину у промисловій продукції.

Для вирішення даної задачі, перспективними є електрохімічні методи аналізу, зокрема пряма потенціометрія з використанням іон-селективних електродів та амперометричне титрування. Ці методи поєднують чутливість і селективність визначення з експресністю та невисокою вартістю обладнання. В якості аналітичних реагентів нами були використані гетерополіаніони структури Кегіна, які мають певні переваги перед традиційними органічними протионами, що зазвичай використовуються при отриманні електродноактивних речовин для іон-селективних електродів.

Дослідження реакції взаємодії органічних катіонів гуанідінових сполук, зокрема солей полігексаметиленгуанідину та продукту їхнього розкладу гексаметилендіаміну з гетерополікислотами структури Кегіна $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ та $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ дало змогу використати дану реакцію як аналітичну з електрохімічною індикацією точки еквівалентності при амперометричному титруванні гуанідінових сполук. Оскільки гетерополікислоти структури Кегіна дають чітку хвилю електровідновлення атомів металів, а досліджувані сполуки не є електроактивними, можливою стає фіксація точки еквівалентності за струмом електровідновлення гетерополіаніонів. Методом амперометричного титрування було визначено стехіометричне співвідношення реагуючих компонентів та умовні добутки розчинності отриманих малорозчинних іонних асоціатів.

Отримані малорозчинні продукти даних реакцій, що мають іонно-асоціативний характер зв'язку між гетерополіаніоном та органічним катіоном полігексаметиленгуанідину та гексаметилендіаміну, були використані як електродноактивні речовини при розробці іон-селективних електродів, оборотних до органічних катіонів гуанідинових сполук. Характер зв'язку в отриманих сполуках органічних катіонів солей полігексаметиленгуанідину та гексаметилендіаміну з гетерополіаніонами структури Кегіна $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ та $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ визначали методами УФ- та ІЧ-спектроскопії.

На основі результатів комплексних досліджень реакцій взаємодії між органічними катіонами солей полігексаметиленгуанідину та продукту деструкції полігексаметиленгуанідину - гексаметилендіаміну з гетерополіаніонами структури Кегіна $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ та $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ були розроблені нові методики кількісного визначення гуанідинових сполук в субстанції та промисловій продукції з оптимальними аналітичними та метрологічними параметрами сучасними електрохімічними методами аналізу (пряма потенціометрія, амперометричне титрування).

ПРИМЕНЕНИЕ ПОРТАТИВНОГО ФОТОМЕТРА ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ЦВЕТА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА И БУМАГИ

*Житняковская Я.А.¹, Решетняк Е.А.¹, Никитина Н.А.¹, Снежко Д.В.²,
Бондаренко Я.А.³*

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Харьковский национальный университет радиоэлектроники

³ ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

zhitniakowskaia@yandex.ua

Состояние аналитических реагентов, иммобилизованных на непрозрачных сорбентах, изучают методами спектроскопии диффузного отражения, цветометрии, компьютерной обработки сканированных изображений. Для регистрации цветовых характеристик могут быть использованы портативные фотометры на основе светоизлучающих диодов. Авторами изучена возможность применения портативного фотометра, изготовленного в лаборатории инновационных технологий Харьковского национального университета радиоэлектроники, для исследования окрашенных соединений, иммобилизованных на пористом пенополиуретане (ППУ) и плотной бумаге. В оптическую схему фотометра включены датчик цвета ADJD-S311-CR999 от AVAGO и четыре светодиода. Объектами изучения выбраны разноокрашенные продукты гетерофазных реакций — голубые и красные тиоцианатные комплексы Co(II) и Fe(III), сорбирующиеся из растворов на белые таблетки ППУ, фиолетового цвета продукт взаимодействия Cu(II) со светло-жёлтой реагентной индикаторной бумагой РИБ-Медь-Тест

Окрашенные образцы ППУ и РИБ сканировали с помощью фотометра, цветовые изображения обрабатывали, используя компьютерные программы в редакторах Microsoft Excel и Origin, находили градуировочные зависимости в координатах яркость одного из выбранных каналов (R, G или B) — концентрация определяемого компонента. Одновременно все тест-системы изучали методом спектроскопии диффузного отражения, измеряя коэффициент диффузного отражения образцов на спектрофотометре СФ-2000.

В результате проведенных исследований установлено, что портативный фотометр по своим рабочим характеристикам не уступает спектрофотометру СФ-2000. Показатели прецизионности (сходимость и воспроизводимость) результатов измерения диффузного отражения и яркости цветовых каналов, диапазоны определяемого содержания металлов двумя методами совпали для всех тест-систем. Значения предела определения Cu(II) и Co(II) оказались несколько ниже при использовании портативного фотометра. Правильность результатов анализа доказали методом «введено–найдено». Малые габаритные размеры и технические особенности делают возможным подключение прибора к компьютеру и проведение анализа вне лаборатории.

Авторы выражают благодарность Островской В.М., профессору лаборатории проблем аналитической химии Института общей и неорганической химии им. Курнакова Н.С. РАН (г. Москва), за предоставленные образцы РИБ-Медь-Тест

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ПРИМЕСЕЙ В ПРЕПАРАТЕ СИРОП "КОДЕФЕМОЛ" МЕТОДОМ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Иващенко А.Л., Бойченко А.П., Логинова Л.П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
annaivash@mail.ru

Мицеллярная жидкостная хроматография (МЖХ) является полезной альтернативой ОФ-ВЭЖХ, так как позволяет в изократическом режиме разделять и определять вещества с сильно различающимися свойствами, что особенно важно при анализе многокомпонентных лекарственных препаратов.

В этой работе оптимизированы условия разделения компонентов и примесей в препарате «Кодефемол» методом МЖХ и валидирована методика определения основных веществ и примесей. Для разделений использовали жидкостный хроматограф Shimadzu LC 10 AVP (Shimadzu corp., Analytical instruments division, Japan, Kyoto) со спектрофотометрическим детектором (SPD-10A VP). Ввод пробы проводился при помощи шестиходового крана, петля-дозатор 5 мкл (Rheodyne, USA). Подвижные фазы готовили на основе додецилсульфата натрия (ДСН) с небольшими добавками алифатических спиртов. Разделения выполнены на колонке Kromasil C18, 150×2.0 мм, 5 мкм (Column Engineering Inc., USA), термостатированной при 40 °С.

Идентификацию пиков проводили по времени удерживания и спектрам разделяемых компонентов, снятых в потоке подвижной фазы. Оптимизированный состав мицеллярного элюента состава 0.10 М ДСН, 3.0 % 1-бутанола, рН 4.5 позволил разделить все компоненты смеси в изократическом режиме в течение 30 мин. В ходе валидации подтверждена робастность методики, правильность методики и селективность методики. Определены диапазоны линейности и пределы определения и обнаружения примеси 4-аминофенола. Изучена внутрисуточная и междневная прецизионности. На результатах разделения вспомогательных веществ – парабенов систематически изучена прецизионность площадей пиков в мицеллярной жидкостной хроматографии.

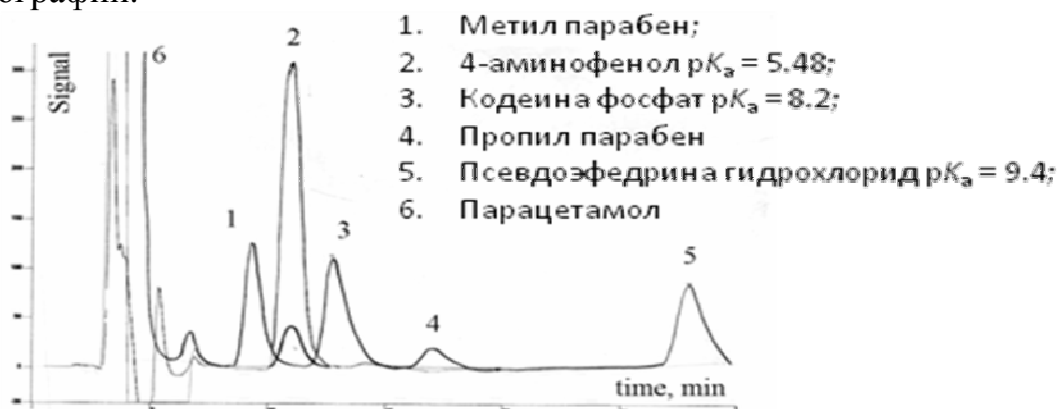


Рис. 1 Хроматограмма разделения компонентов сиропа «Кодефемол» при оптимальных условиях разделения

ДВУМЕРНАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ РОДАМИНА 6Ж С АНИОННЫМИ ПАВ В ДВОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА-ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД

Колинько Д.Н., Дрозд А.В.

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

drozd@univer.kharkov.ua

Анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) в водном растворе образуют негативно заряженные длинноцепочечные органические ионы, которые обуславливают их поверхностную активность. Для человеческого организма ПАВ не имеют явной токсичности, за исключением бактерицидности. ПАВ способствуют проникновению в организм других веществ, усиливая их биологическое действие. ПАВ отличаются между собой по скорости биоразложения, токсичными могут быть их продукты трансформации.

Широкое использование ПАВ в разных отраслях хозяйства приводит к потребности постоянного мониторинга за ними в окружающей среде.

Как в технических моющих составах, так и в сточных (и в природных поверхностных) водах анионные ПАВ разных классов сопутствуют друг другу.

Задача определения анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) разных классов при совместном присутствии в системе к настоящему времени не решена, и остается актуальной задачей современной аналитической химии.

Существуют разные методы определения АПАВ, но на практике наиболее часто для количественного определения АПАВ используют экстракционно-фотометрические методы. Все они имеют общую аналитическую основу – образование стойких соединений между ионами ПАВ и интенсивно окрашенным ионом противоположного заряда, которые могут быть экстрагированы в органические растворители.

Ионные ассоциаты (ИА) анионных ПАВ с родамином 6Ж в четыреххлористом углероде димеризуются. Это приводит к дополнительным отличиям в спектрах поглощения ассоциатов, образованных анионными ПАВ разных классов.

Цель данной работы изучить возможность определения двух наиболее распространенных синтетических анионных ПАВ {додецилсульфат (ДДС) и додецилбензолсульфонат (ДДБС)} по спектрам поглощения ионных ассоциатов в зависимости от двух переменных: длины волны и pH водной фазы. Спектры поглощения двух ИА смещены друг относительно друга на 1-1,5 нм. В сильноокислой среде ИА разрушаются – в зависимостях разрушения от концентрации кислоты $pH=1 \div (-0,8)$ наблюдаются отличия.

Приведены примеры анализа модельных смесей и сопоставлены результаты расчета концентраций при решении системы уравнений с двумя неизвестными, сформированной при разных длинах волн, при разных концентрациях кислоты в водной фазе и при использовании поверхности светопоглощения от длины волны и pH.

ЗАСТОСУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК КАРБІДУ КРЕМНІЮ У МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ З ЛАЗЕРНОЮ ДЕСОРБЦІЄЮ/ІОНІЗАЦІЄЮ

Коритко Д.М.¹, Алексєєв С.О.¹, Кузема П.О.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² Інститут хімії поверхні ім. А.А. Чуйко Національної академії наук України

koritkodm@chem.univ.kiev.ua

Дана робота спрямована на дослідження властивостей наночастинок карбїду кремнію, отриманих шляхом електрохімічного травлення SiC та шляхи спрямованої хімічної модифікації його поверхні. Попередні дослідження в цьому напрямі вказують на цікаву хімію поверхні цих наночастинок, а саме наявність карбоксильних груп, що вкривають їхню поверхню [1].

За реакцією поверхневих карбоксильних груп з етилендіаміном (рис. 1.) нами було отримано наночастинок карбїду кремнію, поверхня яких вкрита аміногрупами.

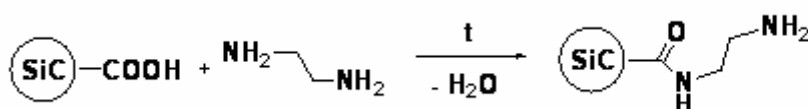


Рис. 1. Схема реакції “прищеплення” аміногруп на поверхню наночастинок карбїду кремнію.

Такі параметри наночастинок карбїду кремнію, як висока питома поверхня та великий коефіцієнт поглинання УФ випромінювання роблять його ефективним матеріалом для використання у методі поверхнево-активованої лазерної десорбції/іонізації - мас-спектрометрії (ПАЛДІ МС).

Для прикладу наводиться ПАЛДІ мас-спектр низькомолекулярної речовини – прокаїну гідрохлориду (новокаїн, місцевий анестетик) (рис. 1.). Як видно, на мас-спектрі спостерігається протонований молекулярний іон $[\text{MH}]^+$ з m/z близько 237 Да та досить низький фоновий сигнал. Використання наночастинок забезпечує низький рівень шумів в області малих мас, просту процедуру пробопідготовки, гнучкість в способі нанесення зразка, можливість досягнути високої селективності та чутливості аналізу [2]. Також хімічно модифіковані наночастинок SiC, завдяки здатності до флуоресценції в УФ-світлі, перспективні в якості флуоресцентних маркерів у біології та медицині.

Отже, наночастинок SiC являють собою перспективний матеріал для ПАЛДІ мас-спектрометричного визначення широкого спектру органічних речовин різної природи, особливо – низькомолекулярних, а можливість направленої хімічної модифікації їх поверхні дозволяє отримувати різноманітні за функціональністю, зручні у використанні та селективні матеріали для біологічних, медичних досліджень.

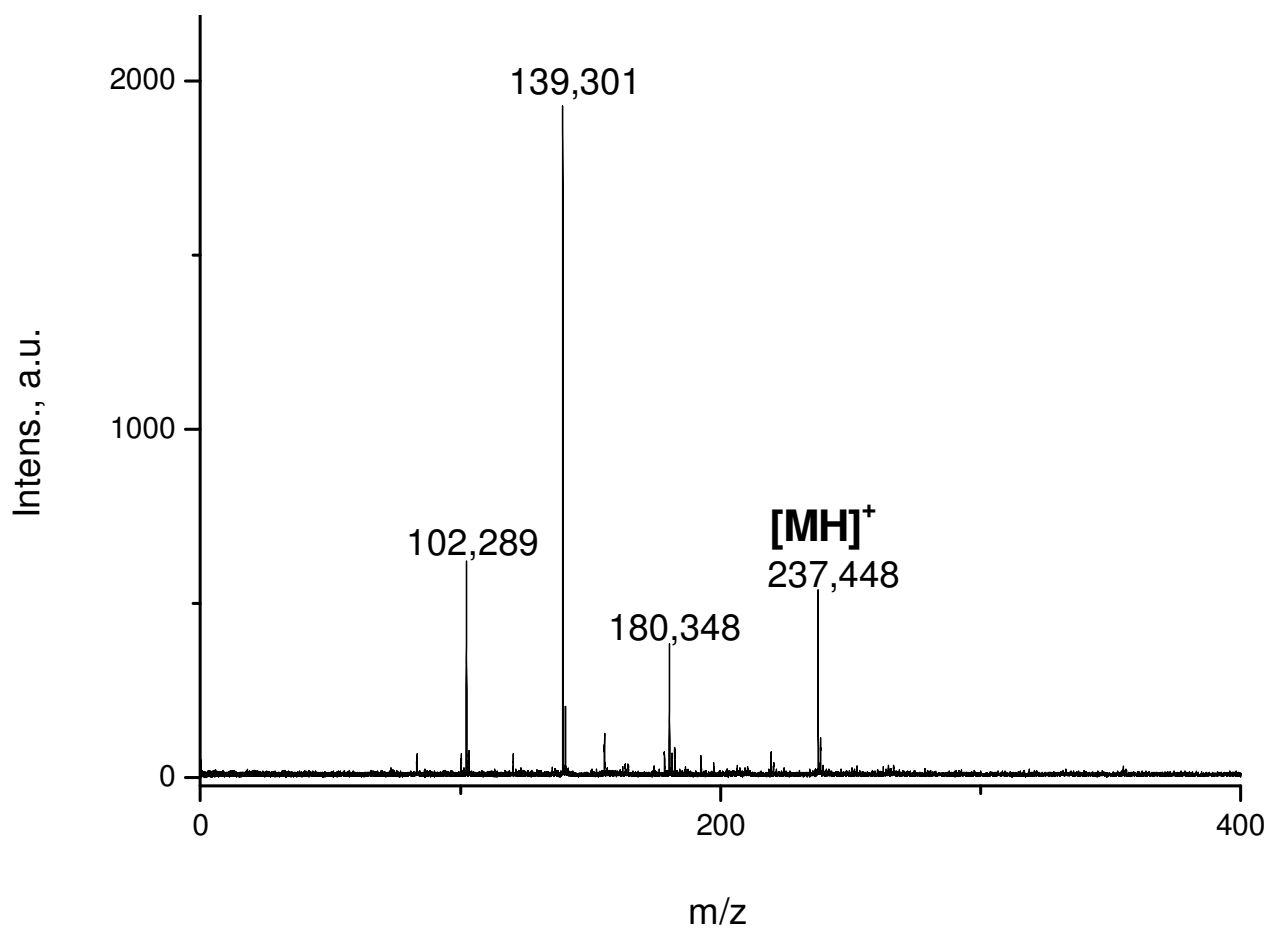


Рис. 2. ПАЛДІ мас-спектр новокаїну.

[1] S. A. Alekseev, V. N. Zaitsev, J. Botsoa, D. Barbier, Chem. Mater., vol. 19, (2007), p. 2189

[2] П.А. Кузема. Анализ малых молекул методом масс-спектрометрии с активируемой поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией //Масс-спектрометрия 7 (4)' 2010, с.243-260

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРА-ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В ДВУХФАЗНЫХ И УЛЬТАМИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Марков В.В., Бойченко А.П., Логинова Л.П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

markov.vadim@gmail.com

Важной задачей современной химической информатики является априорное предсказание поведения веществ в различных системах с использованием данных о структуре молекулы. Возможное решение такой задачи связано с построением адекватных мультипараметрических зависимостей связывающих свойства веществ, например константы распределения в двухфазной системе, от физико-химических молекулярных дескрипторов, рассчитанных на основании известной графической формулы вещества. В таких моделях молекулярный дескриптор представляет собой результат логической или математической процедуры, которая преобразует информацию о молекуле в число или результат стандартного эксперимента, который может быть использован для дальнейших вычислений.

В данной работе на данных по удерживанию ряда тестовых соединений в условиях мицеллярной жидкостной хроматографии и их распределения в двухфазных системах вода-органический растворитель получены модели, удовлетворительно описывающие экспериментальные данные. Для расчета дескрипторов использовали программу Talete DRAGON (общее количество дескрипторов для каждого соединения составляло около 3500). Для построения и отбора моделей использовали генетический алгоритм, который, однако, не показал устойчивость результатов отбора дескрипторов, поэтому построение моделей проводили при помощи предложенного в работе ступенчатого алгоритма отбора лучших дескрипторов. Проанализированы полученные оптимальные наборы дескрипторов, рассмотрена их природа. В общем, распределение веществ в двухфазных и ультрамикрорегетерогенных системах адекватно описывают наборы молекулярных дескрипторов, включающие топологические дескрипторы, отражающие форму и распределение заряда по молекуле, и расчетные параметры гидрофобности, полученные на основании вкладов различных структурных групп. Таким образом, нами показана возможность описать разнородные экспериментальные данные о характеристиках распределения веществ в различных системах на основании ограниченного набора физико-химических дескрипторов.

МЕМБРАННІ ІОН-ЧУТЛИВІ СЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КЕТОРОЛАКУ, ЦИКЛОФЕРОНУ, МЕФЕНАМІНОВОЇ ТА ФЕНІЛАНТРАНІЛОВОЇ КИСЛОТИ

Матвійчук О.Ю., Антал І.П., Кормош Ж.О.

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Oksana__M@ukr.net

Одним із сучасних напрямків розвитку аналітичної хімії є пошук нових аналітичних форм для розробки простих та експресних методик визначення вмісту компонентів у медичних препаратах та біологічних об'єктах.

Для експериментального дослідження були обрані препарати Кеторолак, Циклоферон, Мефенамінова та Фенілантранілова кислота. Кеторолак та Мефенамінова кислота належать до групи нестероїдних протизапальних препаратів, які регулярно призначаються спеціалістами для лікування широкого спектру захворювань, що супроводжуються болем різної природи та локалізації. Циклоферон - імуностимулятор, що володіє протизапальною та противірусною дією. Кислота фенілантранілова має подібну структурну формулу до мефенамінової кислоти тому досліджується з метою визначення залежностей певних властивостей та характеристик від просторової будови.

Проведено синтез іонних асоціатів (ІА) методом осадження Кеторолаку, Мефенамінової кислоти, Циклоферону та Фенілантранілової кислоти із основними барвниками (родаміном 6 Ж, родаміном С, кристалічним фіолетовим та астрафлосином).

На основі отриманих асоціатів були виготовлені мембранні іон-селективні електроди для потенціометричного визначення досліджуваних препаратів та встановлені їх основні електрохімічні характеристики. В ході дослідження було здійснено перевірку залежності крутизни, лінійності та чутливості виготовлених сенсорів від природи та кількісного вмісту пластифікатора (35-75 % від загальної маси мембрани). Як пластифікатори використовували дибутилсебацінат, дибутилфталат, динонілфталат, диоктилфталат та трикрезилфосфат. Також знайдено закономірності впливу зміни відсоткового вмісту іонного асоціату в складі мембрани (3-10% ІА) та присутності ліпофільної добавки (N,N,N,N-тетраметилетилендіаміну) на зміну потенціалу від концентрації досліджуваних речовин. Проведено визначення залежності основних хіміко-аналітичних характеристик розроблених сенсорів від рН середовища. Методом окремих розчинів досліджено вплив заважаючі іонів при потенціометричному визначенні Кеторолаку та Циклоферону виготовленими іон-чутливими електродами.

Показано принципову можливість створення потенціометричних методик визначення Кеторолаку, Мефенамінової кислоти, Циклоферону та Фенілантранілової кислоти із основними барвниками.

«НЕОБУЧАЕМЫЕ» ХЕМОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДЛЯ СОПОСТАВЛЕНИЯ АНАЛОГИЧНЫХ АЛКИЛПРИВИТЫХ СОРБЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕНО-ФАЗОВОЙ И МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Мельников А. Ю., Бойченко А.П., Галат М.Н., Куликов А.Ю.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
atlonpc@ukr.net

Проблема сопоставления аналогичных алкилпривитых сорбентов в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) приобрела в последнее время особую актуальность в связи с огромным выбором производителей и появлением новых сорбентов с улучшенными характеристиками. До настоящего времени отсутствует единый подход к выбору взаимозаменяемых сорбентов в ВЭЖХ. Кроме того использование ультрамикрорегетерогенных подвижных фаз, например, на основе поверхностно-активных веществ значительно изменяет характеристики разделения. Поэтому актуальным является разработка устойчивых методов классификации аналогичных сорбентов.

В данной работе ранее полученные данные по удерживанию ряда тестовых веществ на различных колонках в условиях ОФ-ВЭЖХ и мицеллярной жидкостной хроматографии использованы для классификации с применением «необучаемых» хемометрических методов, таких как анализ главных компонент, кластерный анализ, самоорганизующиеся нейронные сети Кохонена. В качестве характеристик сорбентов предложено использовать первичные данные об удерживании тестовых веществ.

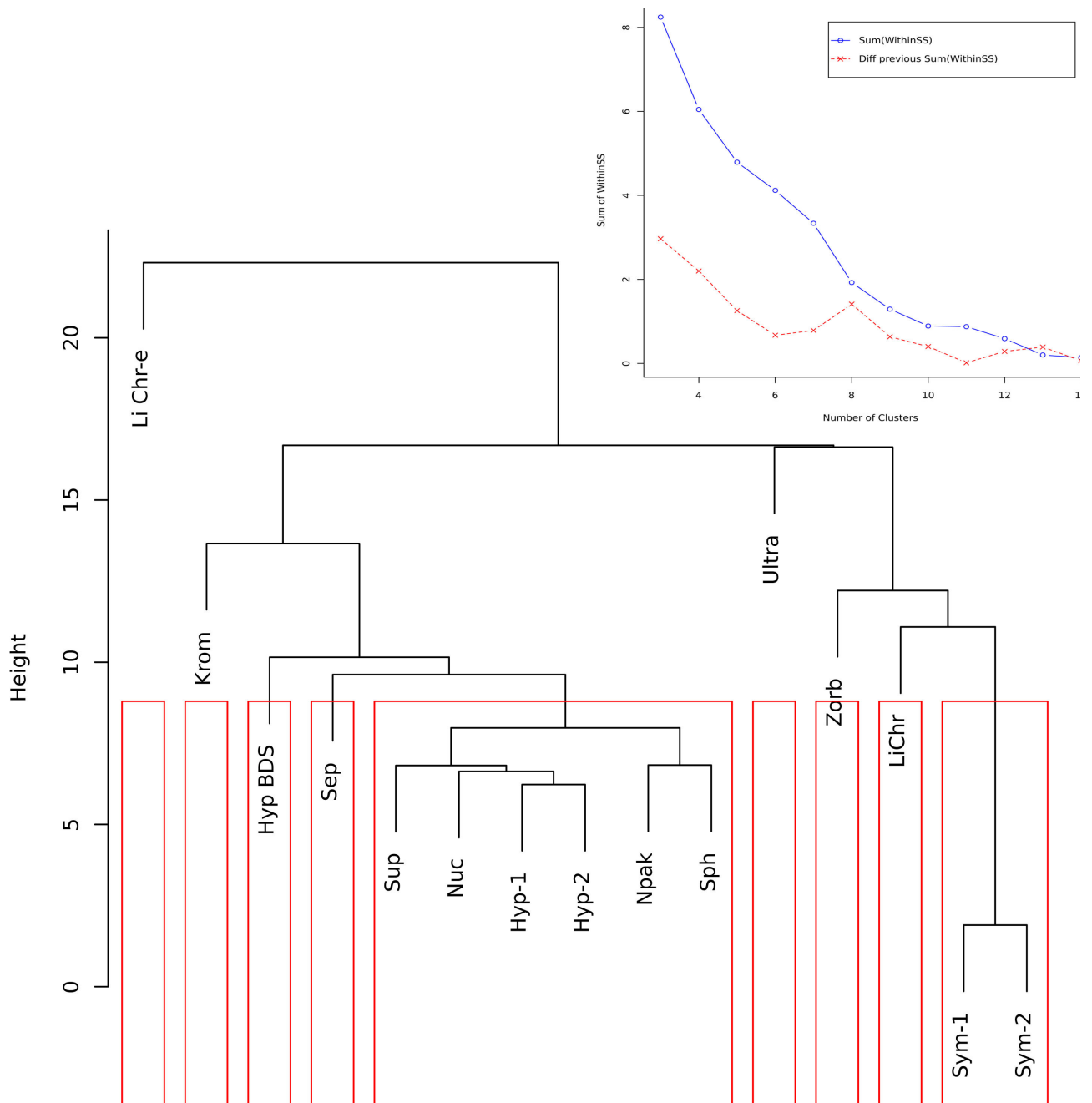


Рис.1 Классификация колонок в условиях МЖХ с использованием кластерного анализа и выбор количества

ПОКАЗАТЕЛЬ ХПК КАК ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА ВОЗВРАТНЫХ ПОПУТНО-ПЛАСТОВЫХ ВОД

Новикова О.В., Стрельникова О.С., Немец Н.Н., Решетняк Е.А.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

olga_v_novikova@ukr.net

При добыче нефти и газа на поверхность извлекаются большие объемы пластовой высокоминерализованной воды. После отделения воду отстаивают, очищают и возвращают назад в образовавшиеся пустоты. Химический состав возвратной воды должен соответствовать определенным нормируемым показателям, в частности, значение показателя химического потребления кислорода (ХПК) не должно превышать 0.7 г/л. Однако для возвратных попутно-пластовых вод газоносных скважин Харьковской и Полтавской областей показатель ХПК аномально превышает нормируемую величину и может достигать 300 г/л. Известно, что для устранения замерзания растворов в емкостях и трубопроводах вводят метанол. В разное время года его количество варьируется и может достигать, согласно СОУ 90.0-30019775-041:2005, 35% по объему.

В работе изучена возможность применения методики определения ХПК для оценки содержания метанола в пробах возвратной попутно-пластовой воды. Использовали арбитражный и ускоренный дихроматный метод определения ХПК. В анализируемую пробу для окисления присутствующих органических веществ вводили избыток дихромата калия и концентрированную серную кислоту. Остаточное содержание дихромата определяли титрованием раствором FeSO_4 . В случае арбитражной методики нагревание с K_2CrO_4 и H_2SO_4 вели в течение двух часов, в случае ускоренной методики — 5 минут. В качестве катализатора вводили Ag_2SO_4 , мешающее влияние хлоридов устраняли с помощью HgSO_4 , содержание Fe(II) устанавливали трилометрическим титрованием и вводили поправку. Конечную точку титрования (КТТ) фиксировали визуально, используя в качестве индикатора *N*-фенилантраниловую кислоту, и потенциметрически с платиновым электродом. В качестве стандартного вещества использовали метанол. В пробах возвратной воды содержание метанола одновременно контролировали методом отгонки.

На стандартных растворах и пробах подземной воды было установлено, что результаты ускоренной и арбитражной методик с визуальным фиксированием КТТ различаются почти в два раза. Потенциметрическое титрование дало статистически не различающиеся результаты, коэффициент пересчета для арбитражной и ускоренной методик составил 1.03 ± 0.04 . Методом «введено-найдено» доказана правильность методик. Вклад Fe(II) в результаты анализа не превысил 0.7%. Таким образом, показатель ХПК теряет целесообразность для оценки экологической безопасности возвратных попутно-пластовых вод; ускоренная методика с потенциметрическим фиксированием КТТ может быть использована для контроля содержания метанола в этих водах.

ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДОМПЕРИДОНА

Одноволова А.М., Варченко В.В., Бойченко А.П., Логинова Л.П.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
sashka-2012@mail.ru

Домперидон — 5-хлоро-1-(1-[3-(2,3-дигидро-2-оксо-1H-бензимидазол-1-ил)пропил]-4-пиперидинил)-1,3-дигидро-2H-бензимидазол-2-он ($C_{22}H_{24}ClN_5O_2$), относится к группе лекарственных средств, применяемых при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, и является антагонистом дофаминовых рецепторов. Кислотно-основные свойства домперидона определяются наличием в его молекуле двух доноров и трех акцепторов протона. Однако кислотно-основные равновесия домперидона практически не изучены; их исследование осложняется тем, что домперидон практически не растворим в воде, мало растворим в спиртах, и растворим лишь в диметилформамиде.

В нашей работе для изучения спектральных и протолитических свойств домперидона использованы среды мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) додецилсульфата натрия (ДСН) и Бридж-35. Мицеллярная среда ПАВ, во-первых, повышает растворимость домперидона, во-вторых, имитирует биологические среды, что позволяет использовать полученные данные о константах протолитических равновесий для моделирования поведения лекарственного средства в организме. К тому же додецилсульфат натрия входит как вспомогательное вещество в состав некоторых лекарственных форм на основе домперидона. Солюбилизирующее действие мицелл ДСН оказалась более сильным, чем в случае мицелл Бридж-35: растворы домперидона с молярной концентрацией $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л удалось приготовить в присутствии 0.032 моль/л ДСН и 0.1 моль/л Бридж-35.

В УФ-спектре поглощения водных растворов, содержащих следовые количества домперидона, наблюдается максимум при 284 нм, который практически не смещается при переходе к мицеллярным растворам ДСН и увеличении концентрации последнего. Кислотно-основные превращения домперидона в диапазоне рН от 0.7 до 11 в мицеллярном растворе ДСН практически не влияют на спектр поглощения. Методом свободного электрофореза со спектрофотометрическим контролем состава раствора в приэлектродных пространствах определены заряды протолитических форм домперидона, преобладающих в определенных диапазонах рН в водных растворах.

Методом потенциометрического титрования определены константы протонирования домперидона в мицеллярных растворах с молярной концентрацией ДСН от 0.032 до 0.3 моль/л. При увеличении концентрации ДСН резко возрастает третья константа протонирования домперидона, несколько меньше — вторая, и практически не меняется первая константа.

СРАВНЕНИЕ ПОДХОДОВ К ОЦЕНКЕ ЧИСТОТЫ ПИКОВ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ДИОДНО-МАТРИЧНЫМ ДЕТЕКТОРОМ

Осипов А.В.¹, Бойченко А.П.¹, Мирный А.В.², Левин М.Г.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Отдел развития, ОАО "Химфармзавод "Красная Звезда",

ул. Гордиенковская, 1, 61010 Харьков

artur.v.osipov@gmail.com

Определение чистоты хроматографических пиков является важным параметром валидации методик в анализе различных веществ. Одним из методов, широко доступных в лабораториях контроля качества лекарственных средств, является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с диодно-матричным детектором (ДМД). Использование ДМД позволяет получить трехмерную спектрограмму, представляющую собой зависимость поглощения от длины волны и времени хроматографирования, которая содержит гораздо больше информации о спектральных свойствах веществ по сравнению с хроматограммой. Визуальное сравнение экспериментально полученной спектрограммы и спектрограммы стандарта часто позволяет установить наличие примесей в пике основного вещества. Однако, в случае, если содержание примеси мало (менее 1%), спектр компонента-примеси близок к спектру основного компонента, и разделение пиков недостаточное, оценка чистоты пика является достаточно сложной задачей.

Разработано несколько методов определения чистоты пиков по ВЭЖХ-ДМД данным. Инструментальные методы основаны на сравнении спектров, полученных в ходе хроматографирования, с известным спектром чистого основного вещества или спектрами, снятыми у хвоста или в начале хроматографического пика. Использование математических методов связано с применением хемометрических подходов, чаще всего анализа зависимости изменения сингулярных чисел от времени (evolving factor analysis, window factor analysis и др.), либо итерационных методов (iterative target transformation factor analysis).

В данной работе предложен подход, заключающийся в исследовании зависимости сингулярных чисел, рассчитанных для спектрограмм, от доли примеси, присутствующей в основном компоненте. Объектом исследования были хроматограммы, смоделированные на основании данных хроматографирования амлодипина и индамапида на жидкостном хроматографе Agilent 1100 3D LC System с использованием колонки Zorbax Eclipse XDB-C8 4.6x150 mm, 5 μ m (Agilent Technologies). Показана возможность определения содержания примеси на уровне менее 1% при полном перекрытии пиков исследуемых веществ. Полученные результаты сравнивались с результатами применения других хемометрических и инструментальных методов.

3D-ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК СРЕДСТВО РАЗДЕЛЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Осинов А.В., Гарькавенко В.В., Марков В.В.

ХНУ им. В.Н.Каразина

a-i-z@mail.ru

В наше время тонкослойная хроматография развивается как современный доступный и экспрессный метод качественного и полуколичественного анализа. Применение фото- и видеоденситометрических методов исследования полученных результатов позволяет с большой точностью оценивать содержание аналитов в исследуемой смеси. Основным недостатком проведения хроматографирования в одномерном режиме является достаточно плохое разделение пятен, что приводит к необходимости поиска и использования новых смесей растворителей. Другим способом избежать этого является применение многомерных режимов хроматографирования. Наибольшую популярность в наши дни набирает метод двумерной тонкослойной хроматографии. Однако иногда даже использование этого метода не дает полного разделения пятен. Целью нашей работы стал поиск материалов и подходов для проведения хроматографического разделения в трехмерном режиме.

Впервые теоретическая модель, которая объясняла разделение путем трехмерной тонкослойной хроматографии, была предложена Гуиочоном и сотрудниками [1] в 1984 году. Но на то время не было соответствующего технического обеспечения и сорбентов, которые бы позволили реализовать эту идею. [2] В нашей работе в качестве сорбента предложено использование пористых алюмосиликатных монолитных блоков М-200 (производство MBS, Украина), модифицированных органическими реагентами. Исследование структуры данной марки монолита методом сканирующей электронной микроскопии показало присутствие системы нанопор, характерных для монолитных сорбентов, которые сейчас используются в современной ультрамикротонкослойной хроматографии. Доступность и низкая цена материала, а также несложная процедура его модификации сыграла важную роль в выборе его как неподвижной фазы.

Данный метод был применен нами в работе по изучению липидного состава экспериментальных проб гастроэнтерального материала самцов крыс линии Wistar, для анализа альтераций липидного обмена в условиях искусственно вызванных нарушений работы ЖКТ, посредством введения животным препарата *Oleum Ricini* в различных разведениях. Фракционирование гастроэнтеральной пробы посредством хроматографических методов представляется перспективным методом диагностики патологий ЖКТ как в экспериментальных постановках, так и в клинике. Однако, из-за высокого сродства гастроэнтерального материала к сорбентам пластин для ТСХ «Sorbfil» (Сорбополимер, Россия) и аналогичных

им, фракционирование проб на сорбентах отечественного производства затруднено, как посредством одномерной так и двумерной тонкослойной хроматографии. В то же время, хроматографирование на алюмосиликатном нанопоровом блоке М-200 показывает отличные результаты фракционирования гастроэнтеральной пробы в водносодержащих элюентах, что позволяет удешевить и значительно повысить эффективность анализа. Эти результаты позволяют надеяться на дальнейшее развитие метода и применение его в прикладных исследованиях.

[1] L. A. Beaver and G. A. Guiochon. System and apparatus for multi-dimensional realtime chromatography. – US Pat. 4 469 601. – 1984.

[2] L. Mondello, A. C. Lewis, K. D. Bartle. Multidimensional Chromatography. – John Wiley & Sons Ltd. – 2002. – 436 p.

ВИКОРИСТАННЯ ІОНОМЕТРІЇ В АНАЛІЗІ ХАРЧОВИХ ДОБАВОК

Пашинова О.В., Ткач В.І.

Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
olga_pashinova@mail.ru

Сучасна харчова промисловість заснована на використанні харчових добавок в якості складових компонентів готової продукції. Також вони використовуються й у домашньому господарстві. Тому розробка нових простих у виконанні, високочутливих та селективних методик аналізу харчових добавок залишається актуальною проблемою сучасної аналітичної хімії.

До харчових добавок відносяться й синтетичні підсолоджувачі. Ці речовини використовуються для зменшення калорійності продуктів харчування, а також при виготовленні діабетичної продукції. До цієї групи відносяться сахарин, ацесульфам, аспартам та цикламат. Незважаючи на суперечливі дані відносно безпеки їх використання при виробництві харчових продуктів, в Україні до використання дозволені всі перелічені речовини.

Аспартам – синтетичний замінник цукру. Є солодшим за сахарозу у 200 разів. Використовується при виготовленні харчових продуктів, які не потребують додаткової термічної обробки (мармелади, желе, соки). Це пов'язано з низькою термостабільністю: якщо аспартам витримати 45 хвилин при 150°C, він повністю втрачає солодкий смак.

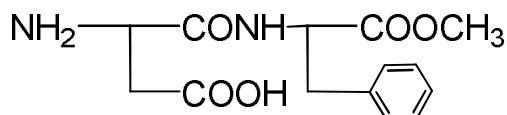


Рис. 1 – хімічна формула аспартаму

Відомо багато методів кількісного визначення аспартаму: високоефективна рідинна хроматографія, газова хроматографія фотометричні методи, які засновані на якісній реакції аспартаму з нінгідрином, визначення аспартаму за допомогою амінокислотного аналізатору та Всі перелічені методи мають суттєві недоліки, а саме довготривалий процес пробопідготовки, використання токсичних реагентів та коштовного обладнання. Тому метою авторів є розробка простої та чутливої методики.

Аналіз літературних даних [12] дозволяє характеризувати гетерополіаніони структури Кеггіна як перспективні аналітичні реагенти для визначення органічних нітрогеновмісних сполук через стійкі малорозчинні асоціати [13, 14]. Завдяки малій розчинності таких асоціатів у воді та великій в органічних розчинниках перспективним є їх використання в якості електродноактивних речовин при розробці іоноселективних електродів (ІСЕ) на нітрогеновмісні органічні речовини.

Авторами була досліджена взаємодія між нітрогеновмісним підсолоджувачем аспартамом та 12-молібдофосфатною гетерополікислотою та

визначений склад утвореного асоціату спектрофотометричними методами (метод насичення та ізомолярних серій) та методом зворотнього амперометричного титрування.

За результатами досліджень було встановлено, що склад утвореного асоціату $[\text{Asp}]:[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] = 3:2$.

Отриманий малорозчинний асоціат був використаний в якості електродноактивної речовини для синтезу плівкової мембрани іоноселективного електроду, оборотного до органічного катіону аспартаму.

Іоноселективні електроди були синтезовані в різних умовах, а саме:

- вміст електродно-активної речовини - в межах 0,005-0,02г;
- в якості мембранного розчинника-пластифікатора були використані дибутилфталат, діоктилфталат та трикрезилфосфат.

Отримані електродні характеристики сконструйованих ІСЕ в діапазоні рН=3-10. Експериментально встановлено, що оптимальні електродні характеристики ІСЕ спостерігаються в межах рН=4-5, при використанні в якості-розчинника пластифікатора дибутилфталату та вмісті електродноактивної речовини на рівні 0,01 г. В цих умовах нахил електродної функції складає 29-30 мВ, що відповідає стандартному нахилу для двозарядної катіонної комплексної частки та є лінійним в діапазоні концентрацій 10^{-2} - 10^{-5} моль/л.

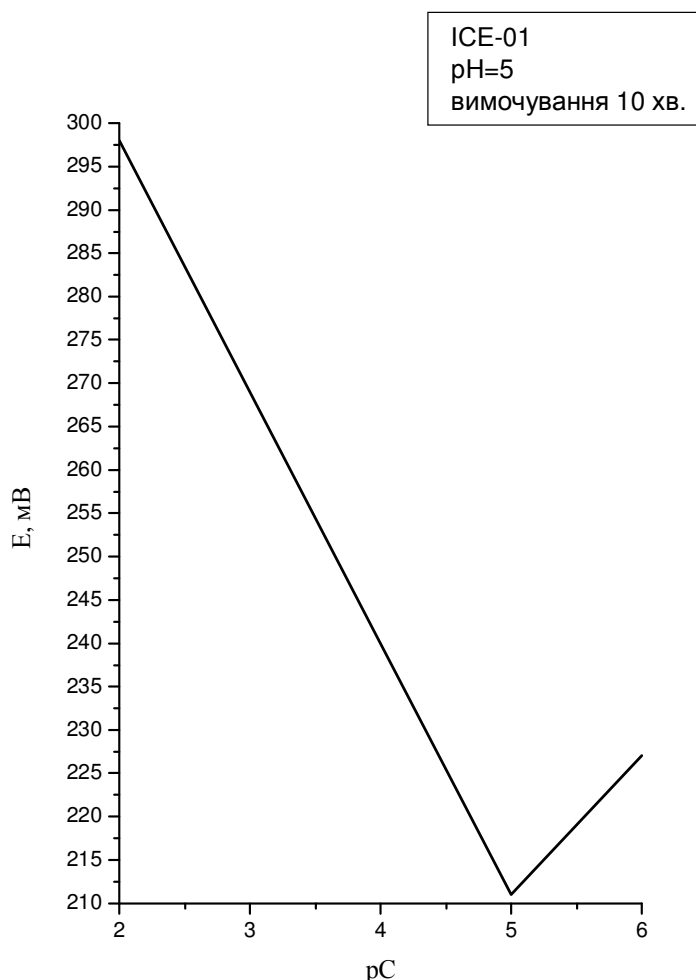


Рис.2 Електродна характеристика іоноселективного електроду, оборотного до органічного катіону аспартаму

КЛАССИФИКАЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ БЕНЗИНОВОГО РЯДА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ ДИЭЛЬКОМЕТРИИ И ХЕМОМЕТРИКИ

Руднев В.А.¹, Бойченко А.П.², Карножицкий П.В.¹

¹ Национальный Технический Университет «ХПИ»

² Харьковский Национальный университет им. В.Н. Каразина
vasiliy-rudnev@mail.ru

Одной из задач качественного анализа нефтепродуктов бензинового ряда является установление принадлежности исследуемого образца к множеству других, объединенных признаками подобия состава, свойств или происхождения, объектов.

Своевременно проведенное классификационное исследование упрощает последующее детальное исследование, а также позволяет решать вопросы, связанные с происхождением или предназначением неизвестного образца нефтепродукта.

Наиболее часто при классификационных исследованиях нефтепродуктов применяются такие методы, как газовая хроматография и ИК-спектроскопия, с последующей обработкой полученного массива хроматографических либо спектральных данных хемометрическими методами.

Применение хемометрических методов в таких случаях позволяет оперативно исследовать значительные массивы данных и надежно решать вопросы о принадлежности исследуемого образца, а также его основных физико-химических и эксплуатационных свойств.

Учитывая дороговизну хроматографического и спектрального оборудования, а также значительную длительность анализа, актуальным является поиск альтернативных подходов, способных не менее надежно классифицировать нефтепродукты при уменьшении стоимости оборудования и длительности анализа.

Ранее нами было предложено измерять диэлектрическую проницаемость исходного бензинового образца, а также отобранных из него путем фракционного отбора узких бензиновых фракций с температурными границами отбора: (i) начало кипения – 75 °С; (ii) 75 – 120 °С; (iii) 120 – 190 °С [1]. Полученные таким образом значения диэлектрической проницаемости являются характеристическими и несут информацию, достаточную для классификационного исследования с использованием хемометрических методов [2].

Применение таких хемометрических методов к полученному массиву значений диэлектрической проницаемости, как кластерный анализ и метод главных компонент, позволило достоверно (100 %) устанавливать принадлежность исследуемого бензинового образца к товарным автомобильным бензинам или легким газоконденсатным фракциям, а искусственных нейронных сетей – устанавливать также наличие аминов в составе исследуемого бензинового образца. Наилучшие результаты при

установлении марки товарного автомобильного бензина и месторождения добычи исходного газового конденсата показал метод искусственных нейронных сетей при 100 % правильной классификации. Методы кластерного анализа и главных компонент показали несколько худшие результаты, тем не менее, удовлетворительные. Следует отметить, что при исследовании легких газоконденсатных фракций использовались дополнительные данные, такие как объемные доли отобранных узких бензиновых фракций и плотность исходного бензинового образца.

[1] Руднев В. А., Карножицкий П. В. Диэлектрические исследования узких бензиновых фракций в классификационном анализе / В. А. Руднев, П. В. Карножицкий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т. 77, №1. – 2011. – С. 13-17.

2] Руднев В. А., Бойченко А. П., Карножицкий П. В. Класифікація товарних бензинів та легких газоконденсатних фракцій родовищ східних областей України на основі діелектрометричних та газохроматографічних даних / В. А. Руднев, О. П. Бойченко, П. В. Карножицький // Методы и объекты химического анализа. – Т. 5, № 3. – 2010. – С. 148-157.

ХЕМОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ г. ХАРЬКОВА

Следзевская А.Б., Краснянчин Я.Н., Пантелеймонов А.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
yaroslava.kr@mail.ru

Контроль качества воды – одна из актуальных проблем химического анализа, подразумевающий исследование содержания металлов, органических токсикантов, жесткости и т.д. Задача данного исследования – контроль содержания ионов металлов.

Целью работы является применение хемометрических методов для классификации образцов питьевой воды из различных источников г. Харькова (источник в Саржином Яру «Харьковская-1», источник «Харьковская-2», источник в районе Пантелеймоновской церкви, источник в районе Завода пищевых кислот, источник в районе парка «Юность», источник в районе ул. Уборевича) на основе данных о содержании цинка, меди, марганца, железа, кадмия, свинца, кобальта, никеля (мг/л). Классификация проводилась методами кластерного анализа без обучения, линейного дискриминантного анализа и вероятностной нейронной сети.

Кластерный анализ представляет собой способ группировки исследуемых объектов, основанный на представлении результатов отдельных наблюдений точками геометрического пространства с последующим выделением групп. Реализованы методы иерархической кластеризации (алгоритмы «ближнего соседа», «дальнего соседа», «средней связи» с использованием евклидовой метрики близости, а также «центроидный алгоритм»), алгоритмы дискриминантного анализа и вероятностной нейронной сети. В ходе работы выяснилось, что среди методов иерархической кластеризации алгоритм «ближнего соседа» приводит к более адекватным результатам по сравнению с другими алгоритмами.

Искусственные нейронные сети представляют собой систему соединенных и взаимодействующих между собой простых элементов (искусственных нейронов). Для вероятностной нейронной сети подобрана оптимальная обучающая выборка, а также оптимальное значение отклонения (spread) радиально-базисной функции активации для нейронов скрытого слоя.

Показано, что наиболее адекватной является классификация в результате применения алгоритма вероятностной нейронной сети. В результате проведенных исследований появляется возможность определить происхождение образца воды.

Авторы выражают благодарность профессору Ю.В. Холину за помощь в реализации и обсуждении результатов работы, а также профессору О.И. Юрченко за предоставление данных о содержании микроэлементов в питьевой воде из различных источников г. Харькова.

СУМІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АЛЮМІНІЮ(III) і ХРОМУ(III) ЗА ДОПОМОГОЮ ХРОМАЗУРОЛУ S

Совин О.Р., Лозинська Л.В.

Львівський національний університет ім. І.Франка
olenasovyn@gmail.com

Хромазуrol S (XAS) – барвник трифенілметанового ряду, який успішно застосовується для визначення Al(III) [1] та Cr(III) [2]. Через близькість спектрофотометричних характеристик розчинів, що містять комплекси XAS з Cr(III) ($\lambda_{\max}=554$ нм) та XAS з Al(III) ($\lambda_{\max}=546$ нм), їх визначення при сумісній присутності утруднене [3].

З метою підвищення селективності реакції з Cr(III) для аналогу XAS – еріохромціаніну R використовується підкислення до $\text{pH}\approx 1$, при цьому комплекси інших металів руйнуються [4]. При дослідженні процесу комплексоутворення між Al(III) та XAS було виявлено, що комплекс утворений при pH 5,6 не стійкий у сильноокислому середовищі ($\text{pH} < 2,0$). Спочатку внаслідок протонування реагенту, що входить до складу комплексу, максимум поглинання зсувається до 570 нм. Потім відбувається руйнування комплексу, що супроводжується зменшенням поглинання розчину. Зі зменшенням pH до якого здійснювалось підкислення зменшувався час руйнування комплексу. Комплекс Cr(III) з XAS при цьому pH залишається стабільним. Результати цих досліджень, а також достатньо висока експресність утворення комплексу Al(III) з XAS (6 хв при pH 5,6) лягли в основу методики сумісного визначення Cr(III) та Al(III) за допомогою XAS.

Для побудови градуйованих графіків для Al(III) та Cr(III) створюємо іонну силу $\sim 0,1$ за допомогою NaCl, для підтримки pH використовуємо ацетатні буферні суміші (для Al(III) – pH 5,6, для Cr(III) – pH 3,9). Кінцева концентрація XAS $2,5 \cdot 10^{-5}$ М. Концентрації Al(III) чи Cr(III) $0-2,5 \cdot 10^{-5}$ М. Розчини з комплексом Al(III) та XAS витримуємо 6 хв при кімнатній температурі та фотометруємо при $\lambda=546$ нм (розчин порівняння – холостий розчин). Розчини з комплексом Cr(III) та XAS витримуємо 45 хв у водяній бані ($t=80$ °C). Після охолодження до кімнатної температури здійснюємо підкислення аліквот. До 3 мл розчину, що містить комплекс, додають 0,5 мл HCl (1:5). Через 1 хв після підкислення здійснюють фотометрування розчинів при $\lambda=554$ нм (розчин порівняння – холостий підкислений розчин).

Визначення Al(III) (Cr (III)) в досліджуваному розчині проводять за тією ж методикою, що і при побудові градуйованого графіку для Al(III) (Cr (III)). При цьому для отримання достовірних результатів, необхідно щоб концентрація XAS була більшою за сумарну концентрацію обох металів. Методику було апробовано на модельних розчинах. Встановлено можливість визначення Al(III) при 10-кратному надлишку Cr(III), та Cr(III) при 2-кратному надлишку Al(III) з похибкою $< 5\%$.

[1] Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. – М.: Наука, 1971. -266 с.

-
- [2] Татаев О.А., Абдулаев Р.Р. Сравнительное изучение некоторых реагентов для фотометрического определения хрома (III) // Журн. аналит. химии. -1970. - Т.25 - С.930-933.
- [3] Тихонов В.Н. Определение алюминия в сплавах, содержащих хром // Журн. аналит. химии. – 1980. - Т.35, № 3. -С.461-463.
- [4] Мураховская А.С., Федоров Л.А., Акимова Т.Г. Исследование лактонной формы эриохромцианина R методом ЯМР ¹³C // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 3. С. 533–538.

ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ФОРМ ЙОДУ В ЇХ СУМІШАХ ГІБРИДНИМ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНИМ МЕТОДОМ

Запорожець О.А., Трохименко А.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
annatrohimenko@ukr.net

Для аналізу періодато-йодатної, йодато-броматної і періодато-броматної сумішей запропоновано спектрофотометричні, хроматографічні і полярографічні методики. Дані літератури щодо аналізу потрібних сумішей згаданих аніонів є обмеженими.

Мета роботи – розробити методики визначення періодату, йодату і бромату в їх сумішах та суміші трійодиду, елементного йоду і йодиду шляхом постадійного перетворення при різних значеннях рН аніонів у елементний йод з наступним постадійним сорбційним видаленням його пінополіуретаном (ППУ) та реєстрацією аналітичного сигналу спектроскопічними методами у розчинах чи на поверхні сорбенту.

Молекулярний йод завдяки гідрофобності та здатності утворювати комплекси з переносом заряду кількісно вилучається з водних розчинів пінополіуретановими дисками, забарвлюючи їх у жовтий колір [1]. В ІЧ-спектрах ППУ з сорбатом (I_2) (рис. 1) спостерігаються зміни в положеннях смуг валентних коливань С=О подвійних і одинарних зв'язків поліетерних ланцюгів порівняно зі спектрами вихідних полімерів. Так, максимум смуги валентних коливань С–О одинарних зв'язків у ППУ на основі поліетерів зміщується з 1094 см^{-1} (крива 1) до 1076 см^{-1} (крива 2). Смуга, що відповідає коливанням С=О подвійних зв'язків в естерному ППУ, помітно уширюється і зміщується з 1727 см^{-1} (крива 3) до 1724 см^{-1} (крива 4). При цьому максимумами смуг коливань інших зв'язків практично не змінюють свого положення.

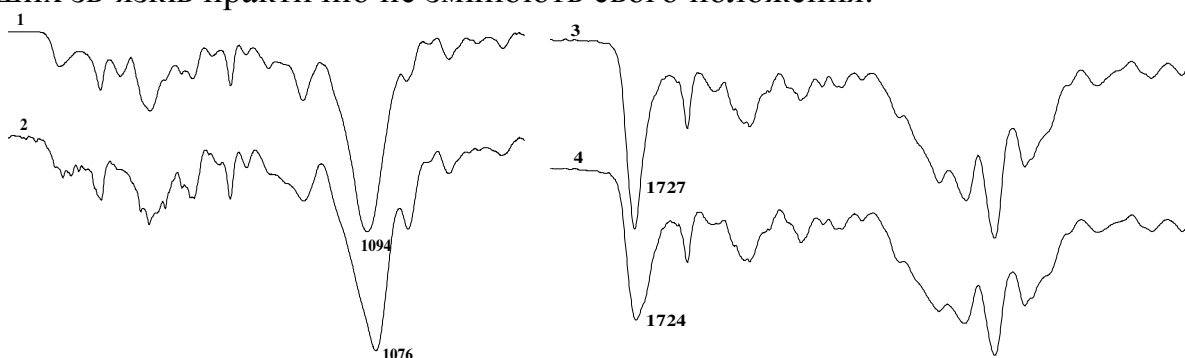


Рис. 1. ІЧ-спектри ППУ на основі поліетерів (1,2) та поліестерів (3,4).

Криві 1,3 – вихідні сорбенти, криві 2,4 – сорбенти з сорбатом (I_2).

У роботі досліджено взаємодію періодату, йодату і бромату з йодидом залежно від: а) кислотності середовища (рис. 2); б) часу витримування розчинів; в) надміру йодиду (рис. 3). Перетворення на трійодид періодату, йодату та бромату в реакції з йодидом завершується за 10 хв. Поглинання розчину залежно від концентрації йодиду та рН розчину наведено на рис. 2 і 3.

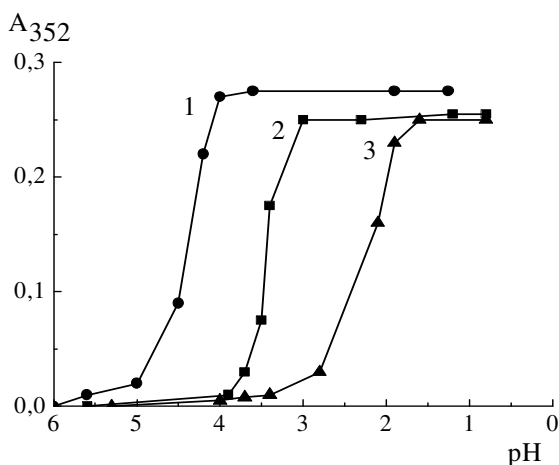


Рис. 2. Взаємодія періодату (1), йодату (2) і бромату (3) з йодидом залежно від рН середовища. $C_{\text{KIO}_4} = 4,3 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{\text{KI}} = 0,15$ М; $\phi = 10$ хв; $T = 295$ К; $l = 1$ см; СФ-4А; $\lambda = 352$ нм.

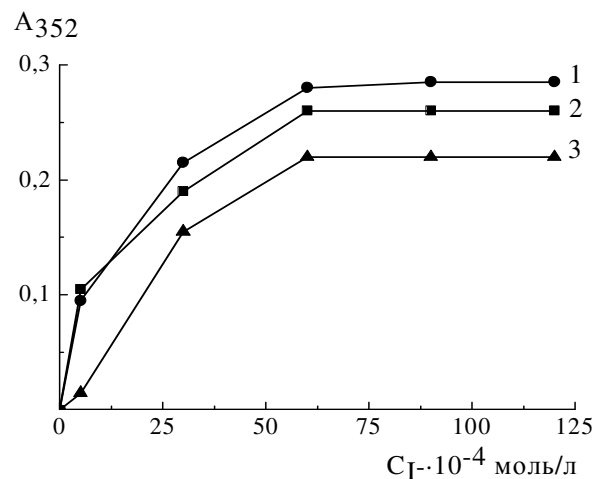


Рис. 3. Залежність оптичної густини розчинів від концентрації йодиду. $C_{\text{HCl}} = 0,1$ М; $C_{\text{KIO}_4} = 4,3 \cdot 10^{-6}$ М (1); $C_{\text{KIO}_3} = 4,7 \cdot 10^{-6}$ М (2); $C_{\text{KBrO}_3} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ М (3); рН: 4 (IO_4^-); 3 (IO_3^-); 2 (BrO_3^-).

При рН 4,2 йодат і бромат не вступають у реакцію з йодидом, що покладено в основу кількісного визначення періодату у присутності цих іонів. При рН 3,2 йодид відновлює до йоду також йодат, бромат за цих умов не реагує, що покладено в основу визначення сумарного вмісту періодату і йодату у присутності бромату. При рН < 2 йодид відновлює усі три аніони. На цьому базується методика визначення їхньої сумарної концентрації. Встановлено, що сорбційне вилучення йоду на кожній стадії окиснення-відновлення надає можливість окремого визначення кожного з вказаних аніонів-окисників у їх суміші. Розроблено гібридні сорбційно-спектрофотометричні методики визначення IO_4^- , IO_3^- та BrO_3^- у їх потрійних сумішах з використанням ППУ як сорбенту. На першій стадії визначають вміст періодату в суміші за його реакцією з йодидом при рН розчину 4,2, вимірюючи оптичну густину розчину трийодиду. Далі утворений йод видаляють з розчину сорбцією на ППУ. Після відокремлення сорбенту розчин підкислюють до рН=3,2 і вимірюють поглинання утвореного трийодиду, визначаючи вміст йодату у суміші. Йод, що утворився на цій стадії, також видаляють за допомогою ППУ. Досліджуваний розчин підкислюють до рН=2,0 та визначають вміст бромату, вимірюючи оптичну густину розчину. Обговорюються також варіанти твердофазно-сорбційно-спектроскопічного аналізу [2] сумішей IO_4^- , IO_3^- , BrO_3^- та I_3^- , I_2 і I^- . Апробація на модельних сумішах свідчить про задовільну відтворюваність пропонуваніх методик.

[1] Braun T., Navratil Y.D., Farag A.B. Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science. Boca Raton, CRC Press, 1985. 219 p.

[2] Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Успехи химии, 1997, 66, 702.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕГИОНОВ ЮГО- ВОСТОКА УКРАИНЫ

Фирсова М.Н., Дорошкевич В.С., Шендрик А.Н.

Донецкий национальный университет

marifirs@rambler.ru

В связи с усилением антропогенного воздействия на окружающую среду и ухудшением экологической обстановки Украины, в частности Донецкой области, актуальной задачей является проведение биомониторингов химического загрязнения воздуха. Удобными объектами для изучения являются хвойные растения, в связи с возможностью круглогодичных наблюдений. Хвойные чувствительны к целому ряду загрязняющих веществ атмосферного воздуха. Обладая высокой аккумулялирующей способностью, они могут служить эффективными биоиндикаторами, что позволяет обнаруживать присутствие даже малых количеств тяжелых металлов.

Настоящее исследование имело своей целью количественное определение содержания тяжелых металлов на территориях с различной техногенной нагрузкой.

Экологический мониторинг химического загрязнения атмосферного воздуха проводили по годичной хвое ели обыкновенной (*Picea Abies*). Выявление техногенных влияний производили путем сравнения исследуемых городских районов с природными аналогами экологически чистых курортных регионов.

Отбор хвои проводили в Донецке (на территории парка им. Щербакова и Донецкого ботанического сада НАНУ, в промышленных участках и в местах с интенсивным движением транспорта), Мариуполе (Приморский парк), Славянске (санаторий «Донбасс»), Краматорске (в парке «Юбилейный» и на участках с автомобильным движением), Запорожье (завод «Запорожсталь»), Артемовске (на территории завода по переплавке цветного лома), п.г.т. Урзуфе, Алуште и Ялте (АР Крым).

Для количественного определения содержания меди и цинка в хвое ели обыкновенной использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии.

Были установлены оптимальные температурно-временные условия определения меди и цинка в пробах. Определены максимально допустимые температуры озоления и атомизации определяемых элементов с использованием вольфрамовой кюветы. На рис. показаны характеристические длины волн резонансных линий для меди при $\lambda_1 = 324,754$ нм и $\lambda_2 = 327,396$ нм и цинка при $\lambda_1 = 213,856$ нм.

Данные по содержанию тяжелых металлов в хвое ели обыкновенной, полученные в ходе исследований, прослеживают следующую тенденцию. Количество меди увеличивается в ряду: курортные зоны < Краматорск < Запорожье < Артемовск < Донецк. Количество загрязнения цинком

увеличивается в ряду: курортные зоны < Запорожье < Артемовск < Краматорск < Донецк.

Наименьшее содержание тяжелых металлов было обнаружено в курортных зонах. Наибольшее – в районах с повышенной техногенной нагрузкой. Полученные и усредненные данные по содержанию тяжелых металлов в хвое ели обыкновенной Востока Украины были сопоставлены с таковыми г. Красноярска (О.В. Сотникова, Р.А. Степень. Эфирные масла сосны как индикатор загрязнения среды // Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 70-84).

Оказалось, что загрязнение окружающей среды медью и цинком в условиях индустриального Донбасса намного превышают загрязнение г. Красноярска. Максимальные значения по цинку больше почти на порядок, а по меди – в 4,5 раз. Минимальные значения меди и цинка в 2 – 2,5 раза выше в объектах, произрастающих на территории Донецкой области.

Исходя из этого, можно сделать вывод, что ель как индикатор может отражать степень загрязнения участка в зависимости от техногенной нагрузки. В промышленных районах концентрация тяжелых металлов, в частности меди и цинка, увеличена в сравнении с чистыми экологическими зонами.

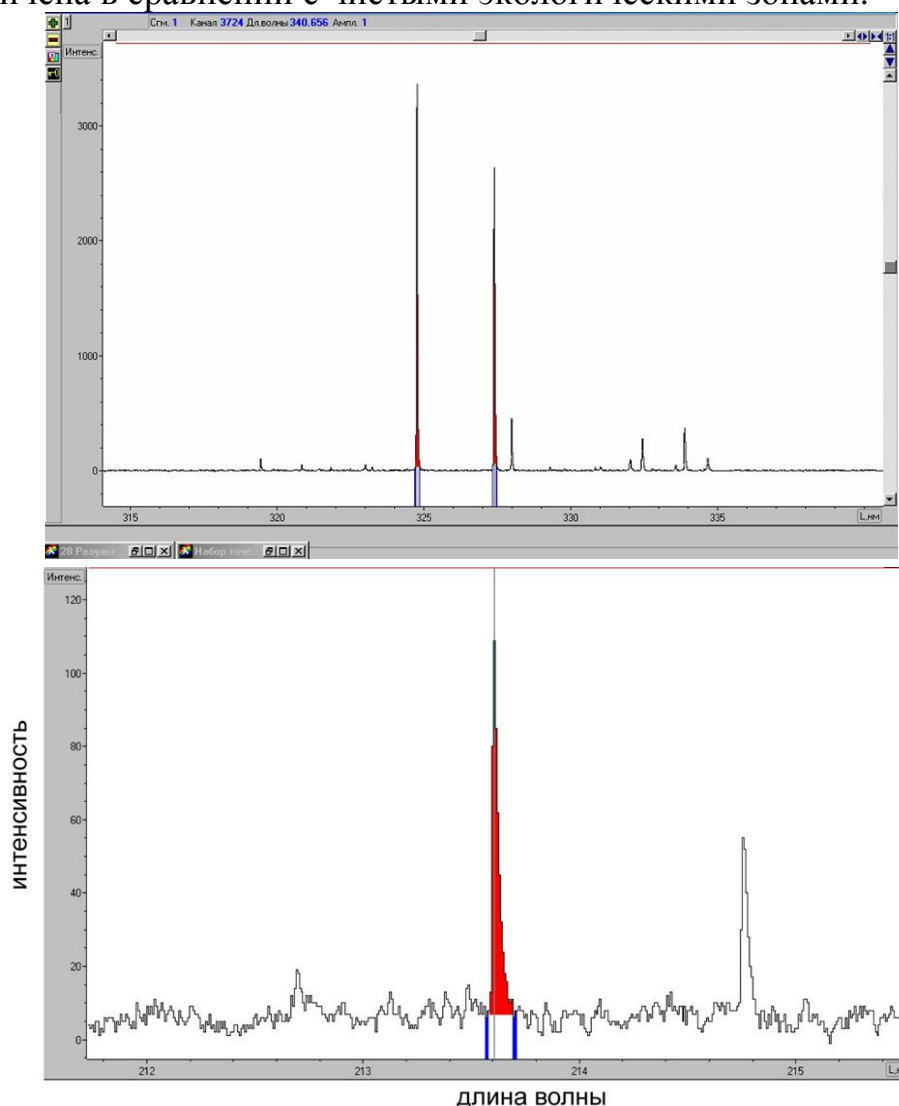


Рис. Атомно-эмиссионный спектр меди (1) и цинка (2)

ТЕОРИЯ НЕЧЕТКИХ МНОЖЕСТВ В ЗАДАЧЕ ОЦЕНИВАНИЯ НАБОРОВ ПАРАМЕТРОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Хмаренко Д.А., Пантелеймонов А.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
dasha.hmarenko@mail.ru

Одной из задач хемометрического анализа данных является объединение наборов параметров. Химический эксперимент часто планируется так, что полученные данные объединены в отдельные группы. Выполняется m серий измерений, из результатов которых находят оценки n параметров и их ковариационных матриц D . Задача анализа данных заключается в получении максимально достоверных оценок математических ожиданий параметров.

Простейший прием – усреднение параметров с единичными статистическими весами, – не учитывает взаимную коррелированность оценок, найденных в каждой из серий.

Другой подход основан на регрессионном анализе при использовании более сложной процедуры назначения статистических весов. Усредненные оценки параметров $\hat{\Phi} = (A^TWA)^{-1}A^TWZ$, где A и W – матрицы блочной структуры (элементы матрицы A – единичные матрицы, элементы W – весовые матрицы), Z – вектор оценок параметров, полученных в сериях измерений. Такой способ усреднения оценок параметров показал свою эффективность как для случая, когда во всех сериях измерений оценки параметров определены с примерно одинаковыми погрешностями, так и в ситуации, когда в одной серии удается точно оценить одни общие параметры, а в другой – другие.

В настоящей работе предложено приводить к нечеткому виду (фаззифицировать) каждый элемент вектора Z на основании значений статистических весов определяемых параметров, причем максимальному значению статистического веса (наиболее точно определяемый параметр) соответствует максимальное значение функции принадлежности. Используются несколько способов назначения функций принадлежности. Искомый вектор математических ожиданий параметров вычисляется с помощью метода центроидной дефаззификации (приведения к четкости).

В рамках данной работы проведено сравнение статистического и нечеткого подходов к решению задачи объединения параметров аналитического и физико-химического эксперимента. Показано, что подходы, использующие нечеткую логику, могут применяться наравне со статистическими методами объединения параметров. Также установлено, что нечеткое объединение параметров приводит к более адекватным результатам по сравнению со статистическим подходом, например в том случае, когда ковариационные матрицы параметров, полученных в сериях измерений, приближаются к вырожденному виду.

Авторы выражают признательность проф. Ю.В. Холину за ценные советы при выполнении работы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА МЕМБРАННЫХ ДИСКАХ

Цымбалюк К.К.¹, Деньга Ю.М.¹, Вострикова Т.П.¹, Олар С.Н.²

¹ Украинский научный центр экологии моря

² Одесский государственный экологический университет

kiorgg@yahoo.com

Важнейшую группу суперэкотоксикантов составляют хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ), обладающие высокой токсичностью, значительной устойчивостью в окружающей среде и кумулятивным эффектом. Их отличительная особенность – канцерогенное и мутагенное воздействие на живые организмы. Для определения ХОП и ПХБ в сточных водах их обычно предварительно отделяют с помощью жидкость-жидкостной экстракции, после чего концентрат фракционируют и количественно определяют аналиты методом газовой хроматографии с использованием детекторов электронного захвата либо масс-селективного. В последнее время для экстракции ХОП и ПХБ из воды применяют метод твердофазной экстракции на картриджах, что позволяет существенно сократить время экстракции, расход дорогостоящих растворителей, а также повысить селективность. Однако при экстракции на картриджах есть ряд существенных недостатков (необходимость подготовки воды перед экстракцией, малая емкость, низкая скорость), особенно в случае таких сложных проб, как сточные воды.

Целью нашего исследования – выяснение возможности применения экстракции ХОП и ПХБ из сточных вод методом твердофазной экстракции на мембранных дисках для последующего определения хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов методом хромато-масс-спектрометрии.

Проведена оптимизация объема, скорости, рН сточной воды при экстракции ХОП и ПХБ на мембранных дисках ENVI-C18, подобраны эффективные смеси органических растворителей для количественного элюирования аналитов с дисков. На основании проведенных исследований предложена новая методика определения ХОП и ПХБ в сточных водах, которая использована для анализа стоков СБО «Северная» и вод дренажных каналов с полей орошения, сбрасываемых в Хаджибеевский лиман. В пробах сточной воды были количественно определены 9 хлорорганических пестицидов и 16 индивидуальных полихлорированных бифенилов. В наибольших концентрациях в пробах обнаружены: ДДТ, гептахлор, линдан, ПХБ № 18, 45, 101, 149.

ВЫБОР СПОСОБА ПОСТРОЕНИЯ ЦВЕТОВОЙ ШКАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОЗРАЧНОГО СОРБЕНТА

Шевченко В.Н., Падалко Е.И., Пастушкина И.О., Решетняк Е.А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

valerashevchenko2008@rambler.ru

Содержание аналита при визуальном тестировании оценивают на основании цветовой шкалы сравнения — набора тест-образцов, отвечающих точно известным концентрациям аналита. Цветовую шкалу строят, увеличивая концентрацию определяемого компонента в геометрической прогрессии. Метрологические характеристики методики и результат визуального тест-определения напрямую связаны с используемой цветовой шкалой. Однако единого подхода к выбору геометрической прогрессии концентраций на шкале не существует.

В работе проанализированы два подхода к построению цветowych шкал на основе прозрачных желатиновых пленок: применение инструментального метода цветометрии, позволяющего оценить равноконтрастность шкалы, и визуального метода, позволяющего формировать цветовую шкалу на основе восприятия различия окраски соседних образцов шкалы большим числом наблюдателей. Для изготовления чувствительных элементов использовали фотографическую пленку для офсетной печати фирмы AGFA с толщиной желатинового слоя ~ 20 мкм, из которого полностью удаляли галогениды серебра. Объектами изучения были выбраны две гетерофазные тест-реакции: взаимодействие ионов Co^{2+} с нитрозо-Р-солью (НРС), иммобилизованной в пленке, и взаимодействие шести ионов металлов (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) с иммобилизованным 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР). В результате комплексообразования желтые пленки становились красно-коричневого и красно-малинового цвета, соответственно. Поглощение (пропускание) желатиновых пленок регистрировали на фотоколориметре КФК-3 и спектрофотометре Hitachi U 3202, закрепляя пленки в держателе в кюветном отделении прибора.

Были приготовлены четыре цветowych шкалы, концентрация определяемых ионов на которых увеличивалась в геометрической прогрессии с коэффициентом, равным отношению соседних концентраций на шкале: $q=c_{n+1}/c_n=1.5$, $q=2$, $q=3$ и $q\approx 1.618$ (ряд Фибоначчи). Начальную концентрацию на шкале скорректировали в соответствии со значением предела визуального определения металлов. Приготовление всех шкал повторили 2-3 раза. На основе цветометрических измерений для всех окрашенных пленок вычислили значения общего цветового различия ΔE и для каждого интервала концентраций на шкале вычислили разность $\Delta E^* = \Delta E_{n+1} - \Delta E_n$. Величина шага цветоразличения на шкале (ΔE^*) позволяет установить равноконтрастность шкалы. В результате исследований двух тест-систем было установлено, что значение общего цветового различия для иммобилизованных комплексов практически не изменялось вплоть до середины диапазонов концентраций всех шкал ($\Delta E^*\approx 0$).

При более высоких концентрациях комплексов разность ΔE^* не превысила значение 2.

В случае визуального метода выбора работоспособной шкалы окрашенные тест-образцы размещали на листе белой бумаги, наблюдения проводили при дневном освещении в условиях рассеянного света. С помощью пятидесяти независимых наблюдателей оценили частоту обнаружения различий в окраске соседних образцов шкалы. Только для шкал с коэффициентом $q=2$ и $q=3$ более 90% наблюдателей различали окраску соседних пленок на всем диапазоне концентраций.

Таким образом, критерий визуального цветоразличения $\Delta E^* \geq 10$, применяемый для непрозрачных сорбентов, нельзя использовать для окрашенных прозрачных желатиновых пленок. При выборе оптимальной цветовой шкалы для визуальной колориметрии предпочтение следует отдать визуальному методу.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЗОЛОАЗИНОВ КАК ИНСТРУМЕНТ ИХ ДАЛЬНЕЙШЕЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

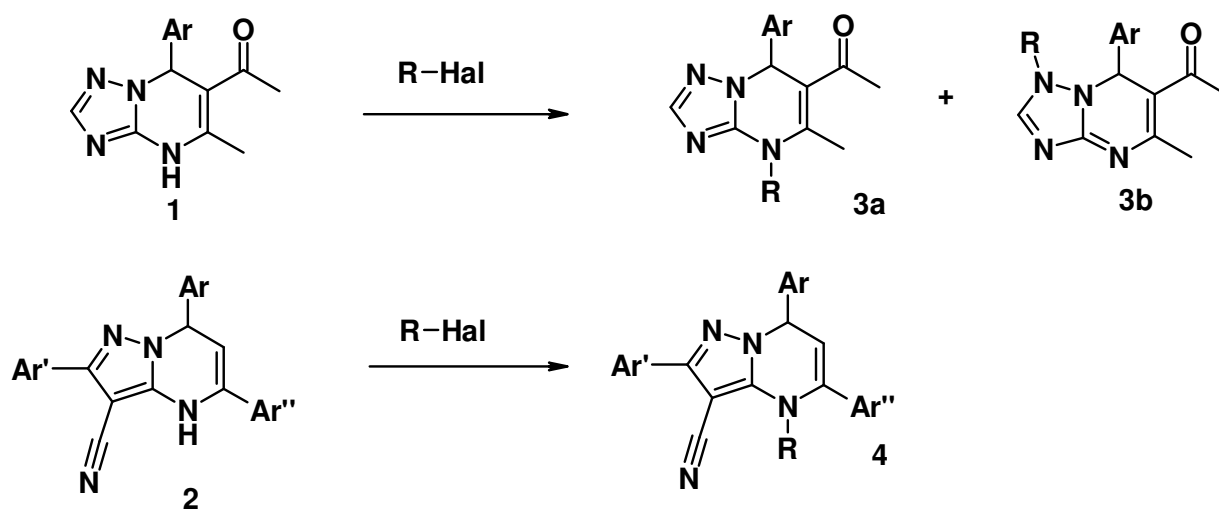
Белобородов Д.А., Колосов М.А., Орлов В.Д.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

beloborodov@univer.kharkov.ua

Изучение реакционной способности азолоазинового систем является интересной и перспективной задачей. Это связано с их применением в органическом синтезе в качестве основы для получения биологически и фармакологически привлекательных структур.

Мы обратили внимание, что для ряда превращений дигидроазоло[1,5-*a*]-пиримидинов **1** и **2** (реакция Кляйзена-Шмидта, взаимодействие с магниорганическими реагентами и т.д.) может возникнуть ряд трудностей из-за наличия незамещенного атома азота в положении 4. В данной работе мы рассмотрели один из вариантов решения этой проблемы, а именно алкилирование азолопиримидинов (соединения **3a**, **3b** и **4**), что дало возможность заблокировать данный реакционный центр и провести дальнейшие превращения.



В процессе работы мы исследовали алкилирование указанных дигидроазоло[1,5-*a*]пиримидинов, изучили региоселективность данной реакции, а также провели последующую функционализацию полученных алкилпроизводных **3** и **4**.

Структура всех синтезированных продуктов доказана с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

СТАРЕНИЕ ТРОТИЛА И ВЛИЯНИЕ НА ЕГО КАЧЕСТВО МЕТОДА УТИЛИЗАЦИИ

Билецкая М.Ю. Галиакберова Ф.Н.

Донецкий национальный технический университет
mayya.biletskaja@yandex.ru

В процессе старения боеприпасов происходит накопление продуктов распада, и их взаимодействие с лакокрасочным покрытием (ЛКП). При этом не исключается возможность попадания в продукт нерастворимых частиц ЛКП и твердых соединений в виде окалин, которые сенсibiliзируют продукт.

Основными физико-химическими характеристиками тротила $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ есть : температура кристаллизации, кислотность и содержание нерастворимых соединений в органических растворителях.

Одним из основных показателей качества тротила, который влияет на химическую стойкость как самого заряда, так и внутренней части оболочки снаряда, есть содержание кислоты [1]. Кислотность утилизированного продукта не должна превышать 0,05%. Концентрированная азотная кислота не только растворяет ТНТ, но уже при $110^{\circ}C$ медленно окисляет его в тринитробензойную кислоту (рис.1).

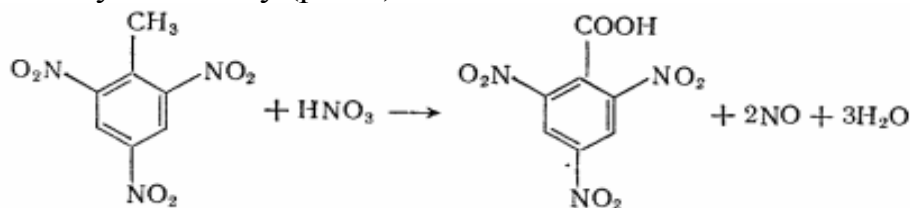


Рис.1. Образование тринитробензойной кислоты

Тринитротолуол в процессе хранения при разгерметизации корпуса (трещины) взаимодействует с растворами щелочей, образуя металлические производные темно-коричневого цвета, называемые тротилатами (соли тротила). К молекуле ТНТ в безводной среде может присоединиться до трех молекул алкоголята калия (рис.2).

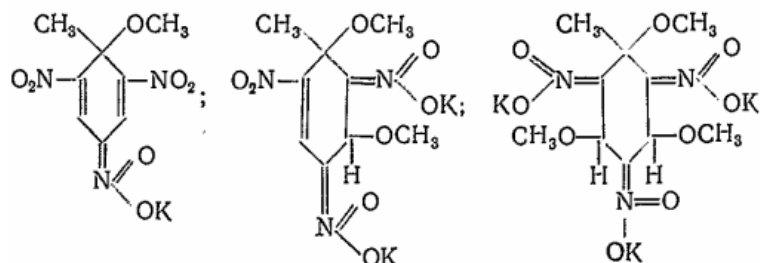


Рис.2. Алкоголяты калия

Металлические производные ТНТ являются взрывчатыми веществами со значительно более низкой температурой вспышки (около $260^{\circ}C$) и большей чувствительностью к удару (близка к чувствительности азид свинца). При нагревании в термостате вещество состава $CH_3C_6H_2(NO_2)_3 * 2C_2H_5OK$ взрывается

при 50⁰С после 15 мин нагревания. При действии на них разбавленными минеральными кислотами вещество не регенерируется, как это имеет место для тринитробензола, а происходит выделение окислов азота и темно-красных, в сухом состоянии почти черных, продуктов, нерастворимых в воде, бензоле, этиловом эфире, но хорошо растворимых в спирте [1].

Были определены основные физико-химические свойства партий тротила, утилизированного различными методами.

Бесконтактный метод-теплоноситель нагревает корпус боеприпаса, ТНТ плавится от стенок и стекает в поддон, остаток продукта получается в виде столбика с диаметром очка под взрыватель.

Контактный метод - водяной пар или горячая вода подается во внутрь боеприпаса форсунками, выплавляет тротил и сепарируется.

Механический способ заключается в разрезании корпуса, изъятии ВВ из каморы боеприпаса, выталкивании и дальнейшем дроблении [2].

На основании данных анализа основных показателей утилизированного тротила для различных методов утилизации полученные диаграммы (рис.3).

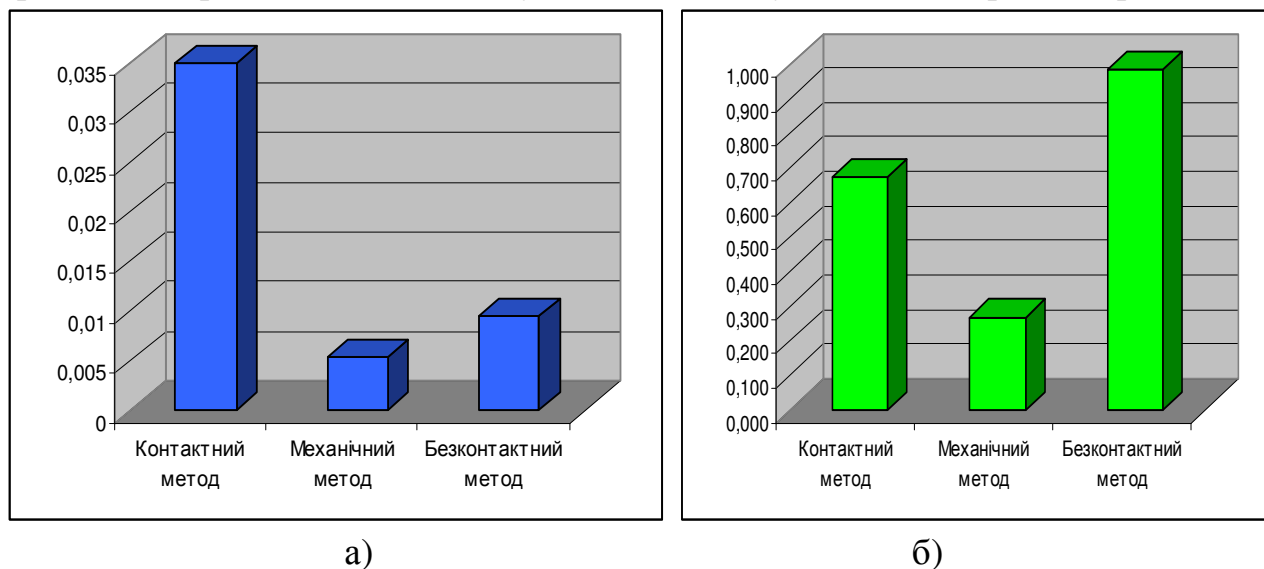


Рис.3. Зависимость основных показателей утилизированного тротила от методов утилизации: а) нерастворимые вещества б) кислотность.

Подводя итог, можно отметить, что наиболее несовершенным методом утилизации является контактный метод, вещество становится более влажным, а также довольно большие показатели кислотности и много нерастворимых соединений, которые вымываются с внутренней поверхности каморы. Два следующих метода вполне благоприятны.

[1] Орлова Е.Ю. «Химия и технология бризантных взрывчатых веществ» Л., «Химия», 1973 – 688 с.

[2] Щукин Ю.Г., Кутузов Б.Н. и др. Промышленные ВВ на основе утилизированных боеприпасов. - М.: Недра, 1998. - 319 с.

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ N-ФЕНОКСИАЦЕТИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ

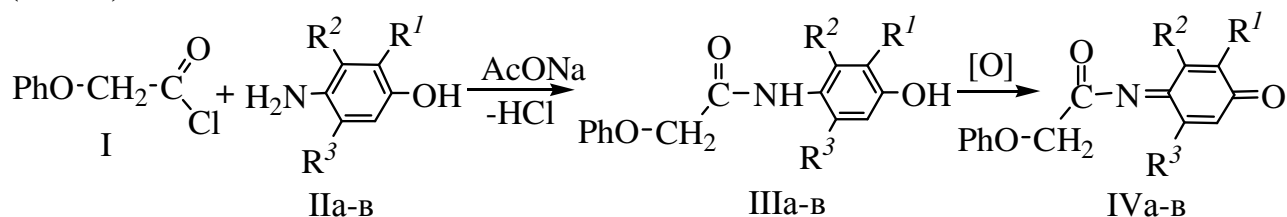
*Васильева В.М.¹, Авдеенко А.П.¹, Коновалова С.А.¹,
Баумер В.Н.², Паламарчук Г.В.², Шишкин О.В.²*

¹ Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск

² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков
chimist@digma.donetsk.ua

Феноксисукусная кислота и её производные находят широкое применение в производстве гербицидов, лекарственных препаратов, обладающих антисептическими, диуретическими и другими свойствами. Сложные эфиры феноксисукусной кислоты используются в парфюмерии и косметике. Производные N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов также являются биологически активными соединениями, поэтому актуальным является получение новых соединений, которые обладали бы свойствами и тех и других.

В результате взаимодействия хлорангирида феноксисукусной кислоты (I) с аминифенолами (IIa–в) получены новые замещенные 4-(феноксиацетиламино)фенолы (IIIa–в), окисление которых тетраацетатом свинца в укусной кислоте дает N-феноксиацетил-1,4-бензохинонмоноимины (IVa–в).



II–IV: R³=H, R¹=R²=Me (а); R¹=H, R²=R³=Me (б); R²=H, R¹=R³=Me (в).

С целью подтверждения строения синтезированных хинонмоноиминов выполнен PCA 3,5-диметил-N-феноксиацетил-1,4-бензохинонмоноимина (IVб). Согласно PCA угол C⁹N¹¹C¹² (см. рисунок) в синтезированном 3,5-диметил-N-феноксиацетил-1,4-бензохинонмоноимине равен 126.98 градусов.

Ранее установлено, что 3,5-дизамещенные 1,4-бензохинонмоноимины, обладающие активированной стерически напряженной связью C=N (угол C=N–C более 130 градусов), вступают в реакции 1,2-присоединения со спиртами.

Меньшее значение угла C=N–C – 126.2 градуса наблюдалось ранее только в случае N-фениламинокарбонил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина, который также реагировал со спиртами по схеме 1,2-присоединения.

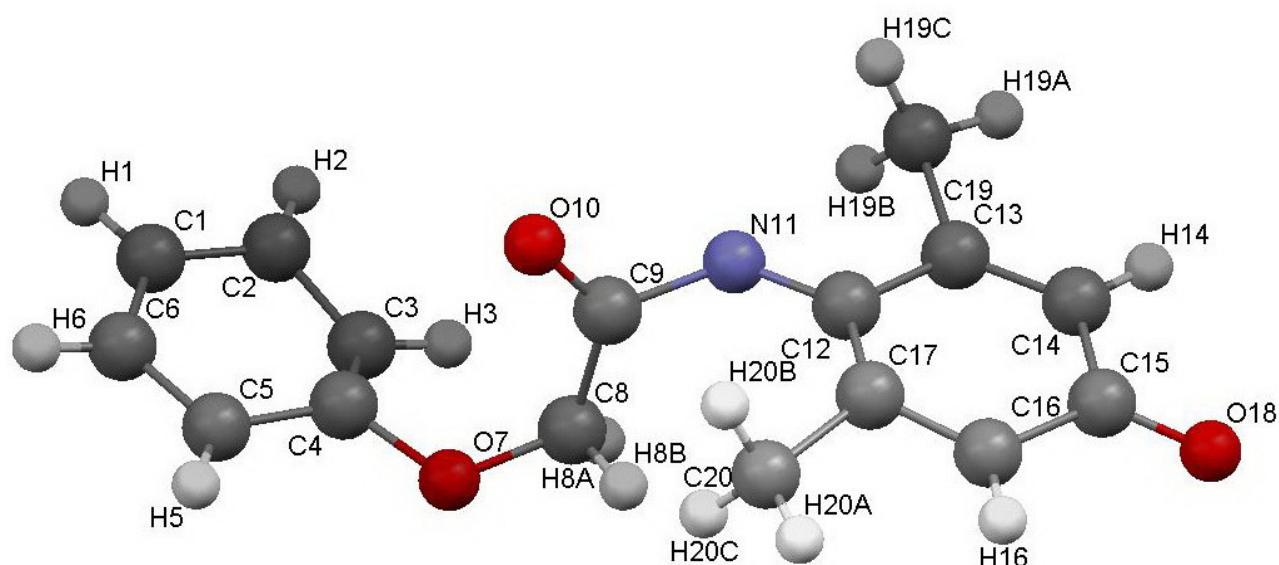
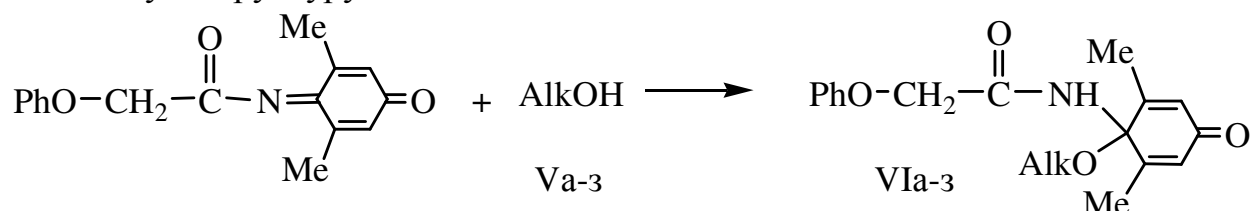


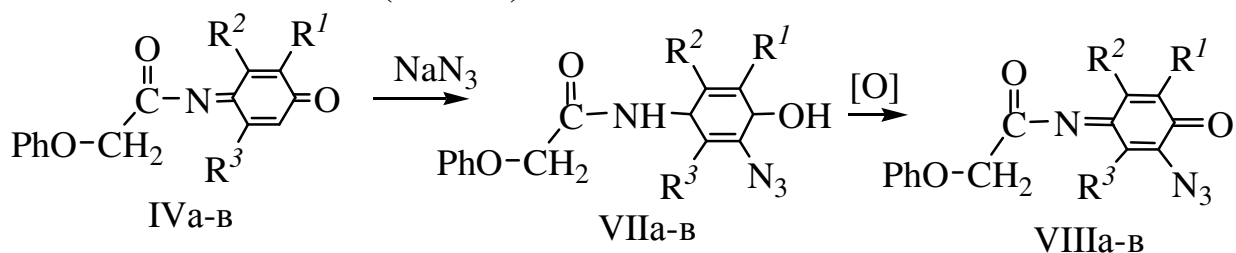
Рисунок.1. Структура 3,5-диметил-N-феноксиацетил-1,4-бензохинонмоноимина (IVб) по данным РСА

С целью проверки реакционной способности N-феноксиацетил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина по отношению к спиртам исследована реакция данного хинонмоноимина с метанолом, этанолом, пропанолом, изопропанолом, бутанолом, изобутанолом, пентанолом, циклогексанолом. В результате получены продукты 1,2-присоединения (VIa–з), имеющие хинолидную структуру



V, VI: Alk = Me (а), Et (б), Pr (в), *i*-Pr (г), Bu (д), *i*-Bu (е), *n*-C₅H₁₁ (ж), C₆H₁₁ (з).

N-замещенные хинонмоноимины легко реагируют с различными нуклеофилами, в частности с азидом натрия. В результате реакции хинониминов (IVa–в) с азидом натрия в уксусной кислоте образуются 2-азидо-4-аминофенолы (VIIa–в), окисление которых тетраацетатом свинца в уксусной кислоте приводит к соответствующим 2-азидо-N-феноксиацетил-1,4-бензохинонмоноиминам (VIIIa–в).



IV, VII, VIII: R³=H, R¹=R²=Me (а), R¹=H, R²=R³=Me (б), R²=H, R¹=R³=Me (в).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТОМЕТРИЧЕСКИХ И ПРОЧНОСТНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КОКСОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ СПЕКАЮЩИЕСЯ УГЛИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ТИПА

Ветров И.В., Маковский Р.В., Бутузова Л.Ф.

Донецкий национальный технический университет

igor_vetrov@ukr.net

Современные условия углеобеспечения коксохимических предприятий Украины характеризуются недостаточным количеством малосернистых и коксующихся компонентов шихты для коксования. На украинском рынке угля наблюдается постоянный дефицит качественного низко сернистого коксующегося угля собственной добычи. Это связано с тем, что сырьевая база Донбасса, как и Украины в целом, характеризуется небольшим содержанием малосернистых углей марок К, Ж и ОС. Таким образом, актуальной является задача получения качественного кокса из имеющейся угольной сырьевой базы и на основе существующей технологии коксования, что может быть реализовано путем разработки наиболее рациональных вариантов составления угольных шихт и возможного применения в них различных органических добавок.

Данная работа направлена на изучение влияния типа по восстановленности (сернистости) отдельных компонентов угольной шихты на характеристики и качественные показатели кокса, а также выявления возможности введения добавок в шихту для повышения качества кокса.

В качестве объектов исследования использовали шихты из пары слабо восстановленного (тип «а») и восстановленного (тип «в») каменного угля Донецкого бассейна шахт Центральная (пласт k_7 , марка Г, тип «а»), и Засядько (пласт l_4 , марка Ж, тип «а» и пласт k_8 , марка Ж, тип «в»). На их основе составлены шихты (Ж:Г = 70:30 и Ж:Г = 50:50) при разных сочетаниях углей типов «а» и «в». Такие шихты являются модельными т.е. маркой Ж заменяются все хорошо спекающиеся угли, а маркой Г – слабо спекающиеся компоненты. В качестве добавки вводили динитрил азобизизомасляной кислоты (ДАК) для инициирования процессов радикальной полимеризации.

Изучение шихт и углей проводили пластометрическим методом (ГОСТ 1186-87). Определение прочности коксов осуществляли копровым методом (ГОСТ 5953-81).

Анализ данных, полученных в ходе изучения шихт, характеризующих ход газовой выделения в процессе пиролиза показал что характер кривых для шихты Жв:Га с соотношением компонентов 50:50% не изменяется при добавлении ДАК. Однако, происходит интенсификация процесса газовой выделения с характерным повышением частоты пиков, что свидетельствует об увеличении количества выделяющихся жидкоподвижных продуктов пиролиза которые ответственны за процессы спекания компонентов шихты.

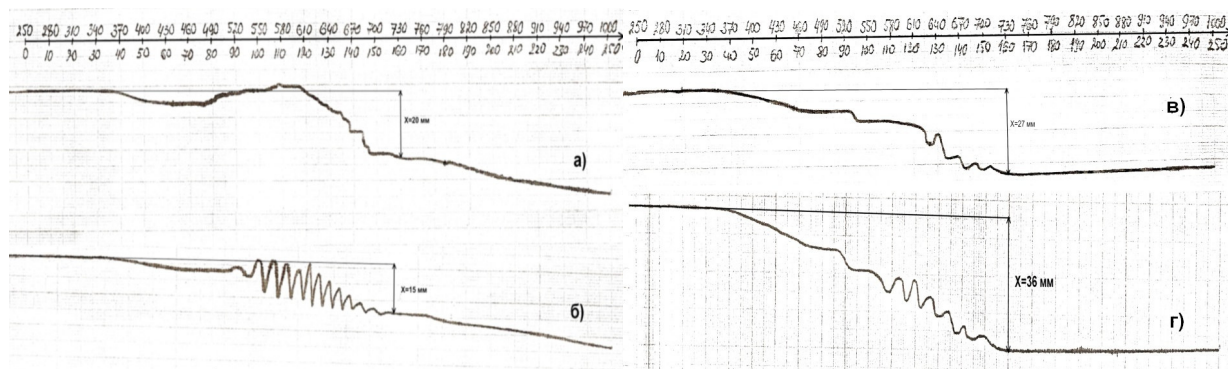


Рис. 1. Пластометрические кривые для шихт: а) Жв:Га=70:30%; б) Жа:Га=70:30%; в) Жв:Га=50:50%; г) Жв:Га=50:50% + 5% ДАК.

Табл. 1. Пластометрические показатели шихт

шихта	Твердый остаток, %	Толщина пластического слоя у, мм	Пластометрическая усадка х, мм
Жа:Га,70:30	72,33	18,5	15
Жв:Га,70:30	73,20	20,0	21
Жв:Га,50:50	72,55	14,5	27
Жв:Га,50:50 + ДАК	69,16	15,5	36

Из таблицы 1. видно, что введение 5 % добавки ДАК увеличивает толщину пластического слоя и тем самым увеличивает способность компонентов шихты к спеканию. Уменьшение выхода твердого остатка при этом компенсируется увеличением выхода жидкоподвижных продуктов и существенным увеличением величины пластометрической усадки, т.е. уменьшением давления распираания, что облегчит процесс извлечения коксового пирога.

Табл. 2. Показатели прочности кокса

Кокс из шихт	Истираемость И, %	Сопротивление дроблению Р, %
Жв:Га,50:50	21,14	53,00
Жв:Га,50:50 + ДАК	20,62	52,90

Данные по определению прочностных показателей кокса указывают на возможность снижения истираемости при примерно одинаковой величине сопротивления дроблению.

Таким образом, очевидна необходимость учета генетического типа по восстановленности при составлении шихт для коксования. Полученные результаты свидетельствуют о возможности снижения доли хорошо спекающихся компонентов в шихте и возможности управлять процессом перехода углей в пластическое состояние путем введения специальных добавок.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРИЛГЛИОКСАЛЕЙ С ГИДРОКСИМОЧЕВИНОЙ ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Штамбург В.В.¹, Воронина В.В.¹, Живолуп Д.Г.¹

Плетенец А.В.², Анищенко А.А.²

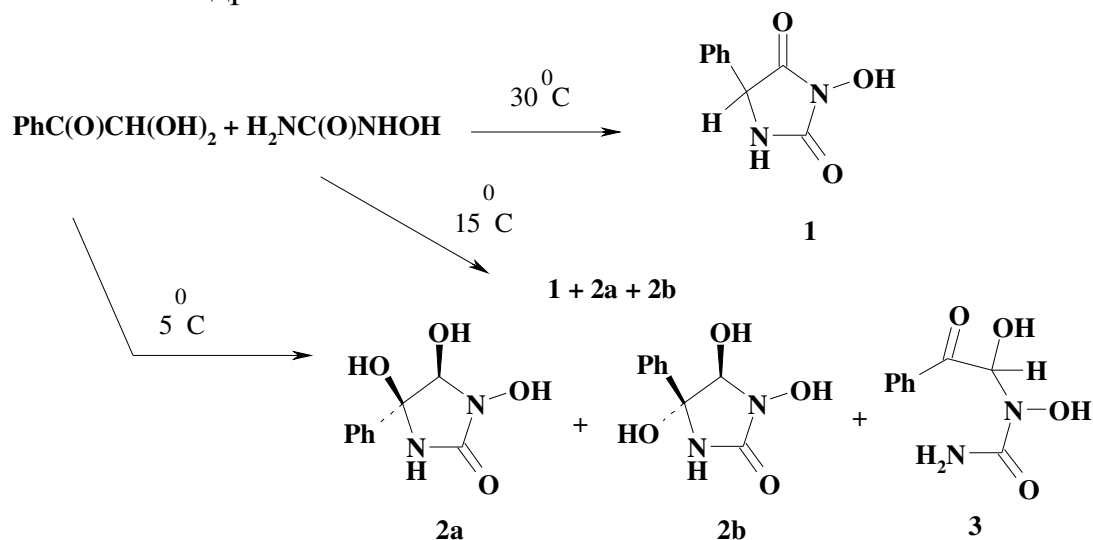
¹ Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

² Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара

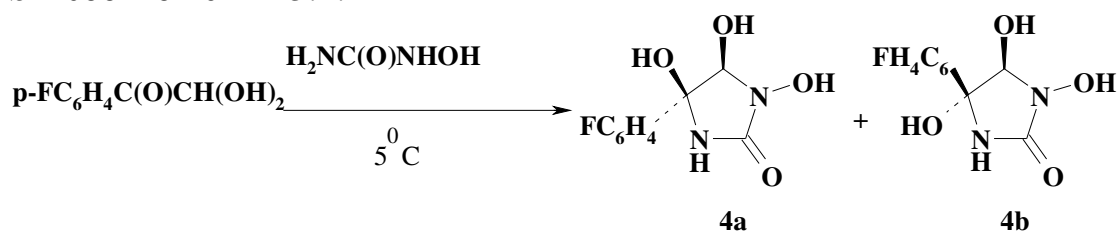
polytechnik@gmail.com

Взаимодействие фенолглиоксала с N-гидроксимочевинной при 25-35°C приводит к образованию 3-гидрокси-5-фенилимидазолидин-2,4-диона **1** [1]. Однако при проведении данной реакции при 15 - 18°C образуется смесь **1** и диастереомеров 3,4,5-тригидрокси-5-фенилимидазолидин-2-она **2a,b** в соотношении ≈ 1:2. Продуктами той же реакции при 2-5°C являются диастереомеры 3,4,5-тригидрокси-5-фенилимидазолидин-2-она **2a,b** и ациклическая N-гидроксимочевина **3**.



Полученные результаты подтверждают предложенную ранее стадийность образования 3-гидрокси-5-арилимидазолидин-2,4-дионов [1] фенолглиоксаль → **3** → **2** → **1**.

para-Фторфенолглиоксаль с N-гидроксимочевинной при 2-5°C образует смесь диастереомеров 3,4,5-тригидрокси-5-(*p*-фторфенил)имидазолидин-2-она **4a** и **4b** в соотношении 3:1.



[1] Shtamburg V.G., Anishchenko A.A., Shtamburg V.V., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Mazepa A.V., Rakipov I.M., Kostyanovsky R.G. // *Mendeleev Commun.* – 2008.- V.18, N2. - P. 102-104.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО СЛОЯ ШИХТ С УЧАСТИЕМ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ

Маковский Р.В., Задорожня Т.В., Бутузова Л.Ф.
Донецкий национальный технический университет
butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

В настоящее время в металлургическом производстве с целью получения чугуна все жестче ведется контроль по качеству доменного кокса. Кокс, обеспечивающий минимальный расход в доменной печи, должен характеризоваться следующими показателями: влажность (W^r) – 3 – 5%, зольность (A^d) – 8,5 – 9,5%, выход летучих веществ (V^{daf}) – 0,4 – 1%, сернистость (S^d) – 0,5 – 0,75%. Одним из главных показателей является содержание серы, которое не зависит от степени метаморфизма. В угольных бассейнах Украины, в частности Донецком, пласты, в основном, сложены углями с содержанием серы $>1,5\%$, что негативно влияет на ход доменной плавки. Значительную долю запасов каменных углей составляют угли низких стадий метаморфизма, с повышенным содержанием серы. Поэтому разрабатываются новые методы, варианты составления и коксования угольных шихт из имеющихся ресурсов.

В данной работе было изучено влияние типа по восстановленности компонентов угольной шихты на выход и характеристики пластического слоя; поиск наиболее рационального состава угольных шихт.

Исследование процесса термодеструкции шихты проводили методом термофльтрационного центрифугирования, при котором происходит отделение жидких нелетучих продуктов по мере их образования от твердого вещества. Под действием центробежных сил пластическая масса угля фильтруется через металлическую сетку. Текущие жидкие нелетучие продукты (ЖНП) проходят через слой угля, сетку и далее попадают в приемник. Паро- и газообразные продукты пиролиза удаляются под давлением из загрузочного патрона в окружающую среду.

Для опытов использовали каменные угли Донецкого бассейна марки Ж (жирные) и Г (газовые), однородные по петрографическому составу, но отличающиеся типом по восстановленности (а – слабовосстановленные, в – восстановленные). Восстановленные угли характеризуются более высоким содержанием сернистых соединений, большим выходом летучих веществ по сравнению со слабовосстановленными. Их экстракты содержат больше алифатических соединений, а экстракты слабовосстановленных – больше ароматических структур. Ранее, при исследованиях, было обнаружено, что в жидких нелетучих составляющих менее восстановленного угля уменьшается содержание карбидов, но увеличивается содержание карбенов при практически неизменяющихся количествах мальтенов и асфальтенов в сравнении с витринитом более восстановленного угля. При этом выход летучих веществ из составляющих ЖНП выше, а содержание в них углерода ниже у маловосстановленного угля, что указывает на его меньшую термостойкость

и меньшую молекулярную массу жидких нелетучих составляющих, выделяющихся из пластической массы угля.

При составлении шихт компоненты брали в разных соотношениях. В таблице 1 приведен выход жидкоподвижных, парогазовых продуктов и твердого остатка в зависимости от соотношения компонентов $J\mathbf{b}$ и $\Gamma\mathbf{a}$.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что оптимально комбинировать такие угли, как $J\mathbf{b}$ и $\Gamma\mathbf{a}$ в соотношении 50:50 или 70:30. При этих соотношениях наблюдается максимальный выход ЖНП, отвечающих за процессы спекания. Следовательно, необходимо учитывать генетический тип угля по восстановленности при составлении шихт. При увеличении в шихте доли угля $J\mathbf{b}$ происходит насыщение жидкоподвижных продуктов водородом и насыщение твердого остатка ароматическими элементами, что приводит к лучшему спеканию кокса. Если на производстве стоит задача получить как можно больше жидких продуктов, как сырье для дальнейшей переработки в моторные топлива и химические вещества, то выгоднее использовать соотношение $J\mathbf{b} : \Gamma\mathbf{a}=70:30$, но выход кокса будет меньшим. При этом атомное соотношение S/C в надсеточных остатках составляет 0,0059, в ЖНП – 0,0082, что в 2,2 раза и 3 раза соответственно меньше, чем в исходном сернистом угле $J\mathbf{b}$ (0,018). Заслуживает внимания также шихта с соотношением $J\mathbf{b} : \Gamma\mathbf{a} = 50 : 50$, т.к. она дает достаточно высокий выход ЖНП. При этом содержание серы в спекшемся коксе будет намного меньше. Кроме того, происходит экономия дефицитного жирного угля. Если увеличить долю газовых углей в шихте, то процесс спекания будет хуже и выход продуктов будет не удовлетворять потребности производства.

Таблица 1 – Выход продуктов термофильтрации при различных соотношениях углей $J\mathbf{b}$ и $\Gamma\mathbf{a}$

$J\mathbf{b} : \Gamma\mathbf{a}, \%$	Зольность ЖНП, $A^d (\%)$	Выход ЖНП, % daf	Выход твердого остатка, % daf	Выход парогазовой фазы, % daf
70 / 30	1,91	26,52	52,22	21,25
60 / 40	1,89	21,78	54,03	24,18
50 / 50	1,87	24,40	54,06	21,54
40 / 60	1,85	14,10	57,63	28,26
30 / 70	1,83	11,65	58,00	30,35

**ПОЛУЧЕНИЕ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ
N,N-ДИАЛКОКСИМОЧЕВИН И КАРБАМАТОВ. СИНТЕЗ
1-КАРБАМОИЛ-3,4-ДИГИДРО-5,6-БЕНЗ-2,1-ОКСАЗИНА**

Штамбург В.В.¹, Живолуп Д.Г.¹, Воронина В.В.¹, Цыганков А.В.², Зубатюк Р.И.³

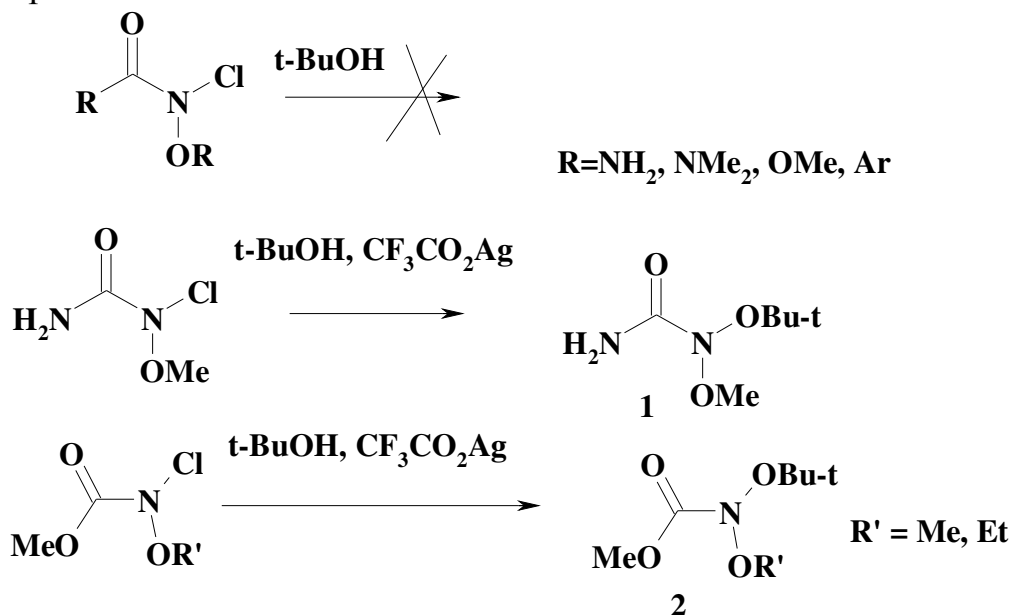
¹ Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

² Государственная летная академия

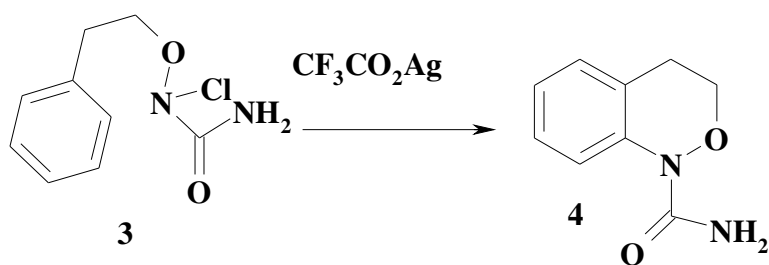
³ ГНУ «НТК «Институт монокристаллов»

polytehnik@gmail.com

N-Хлор-N-алкоксипроизводные мочевины, карбаматов и амидов не реагируют с *трет*-бутанолом в обычных условиях, но при действии трет-бутанольного раствора трифторацетата серебра происходит образование N-*трет*-бутилокси-N-метоксимочевины **1** и N-*трет*-бутилокси-N-алкоксикарбаматов **2**.



Нами также найдено, что N-хлор-N-алкоксимочевина **3** в присутствии трифторацетата серебра циклизуется в 1-карбамоил-3,4-дигидро-5,6-бенз-2,1-оксазин **4**.



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕЙ РАЗНЫХ ТИПОВ ПО ВОССТАНОВЛЕННОСТИ НА ПРОДУКТЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ И КОКСОВАНИЯ

Маковский Р.В., Коренкова И.Н., Бутузова Л.Ф.
Донецкий национальный технический университет
butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Задачей рационального использования низкокачественных сернистых углей Донбасса является получение оптимального выхода жидких, газообразных или твердых продуктов пиролиза в зависимости от задачи производства.

В данной работе изучено влияние типа углей по восстановленности в составе шихты на выход и характеристики продуктов низкотемпературного и высокотемпературного коксования; поиск наиболее рационального состава угольных шихт.

Проведено сравнительное исследование двух методов переработки. Первый - процесс термодеструкции шихты в условиях термофильтрационного центрифугирования, при котором происходит отделение жидких нелетучих продуктов по мере их образования от твердого вещества. Под действием центробежных сил пластическая масса угля фильтруется через металлическую сетку. Текущие жидкие нелетучие вещества (ЖНП) проходят через слой угля, сетку и далее попадают в приемник. Паро- и газообразные продукты пиролиза удаляются под давлением из загрузочного патрона в окружающую среду. Второй метод - процесс стандартного полукоксования, который проводили на лабораторной установке, позволяющей выделить, собрать и определить выход газообразных веществ, жидких нелетучих, а также твердых продуктов, которые образуются при нагревании угля до 500 – 550°C при соблюдении определенного температурного режима без доступа воздуха (ГОСТ 3168-66). Эксперимент проводили в алюминиевой реторте, в которую загрузили 20 г навески, присоединили к ней колбу Вюрца для сбора смолы и воды, газометр для приема газа, соблюдая при этом герметичность оборудования. После окончания процесса полукоксования выход смолы определяли ксилольным методом в приборе Дина и Старка, выход полукокса – весовым методом, объем газа, который образовался, – по количеству воды, вытекающей из газометра. Состав газа определяли в аппарате ВТИ.

Исследованию подвергали каменные угли Донецкого бассейна марки Ж (жирные) и Г (газовые), отличающиеся типом по восстановленности (а – слабовосстановленные, в – восстановленные). Восстановленные угли характеризуются более высоким содержанием серы, большим выходом летучих веществ по сравнению со слабовосстановленными.

При составлении шихт компоненты варьировали в разных соотношениях. Из рисунка 1 видно, что при термофильтрации шихты Г_а/Ж_в=30/70% выход жидких продуктов, отвечающих за спекание, выше, чем при использовании шихты 50/50%. Выход газа при этом практически одинаков, что видно из

рисунка 2, однако количество образовавшегося твердого остатка при таком процентном соотношении меньше (рисунок 3).

При полукоксовании выход жидких нелетучих продуктов, а также выход парогазовой фазы при использовании шихт 30/70% и 50/50% практически одинаков; однако выход полукоккса больше при соотношении 50/50%.

Следует отметить, что при полукоксовании выход смолы и газа значительно меньше, чем при термофильтрации, количество образовавшегося же твердого остатка за счет этого увеличилось на 20% .

При термофильтрации летучие продукты отводятся из системы, не успевая провзаимодействовать между собой. В условиях полукоксования происходит взаимодействие продуктов, из-за чего образуется большее количество твердого остатка и меньшее количество жидких и газообразных продуктов.

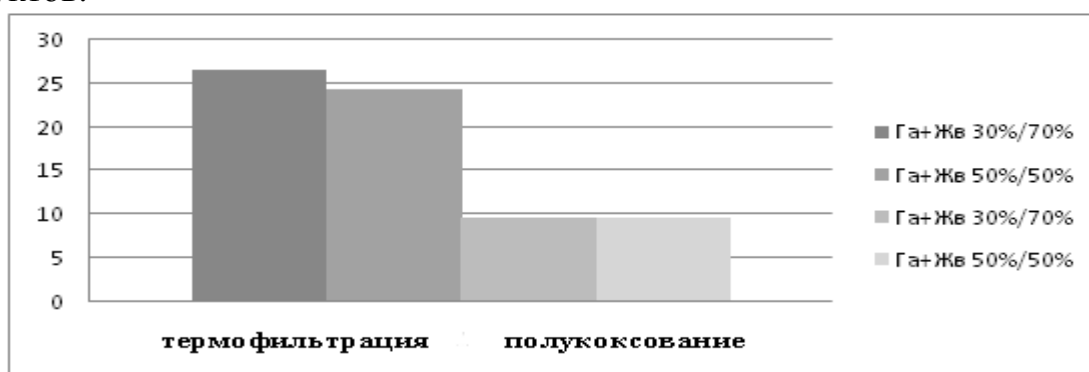


Рисунок 1. Выход жидких продуктов термофильтрации и полукоксования, % daf

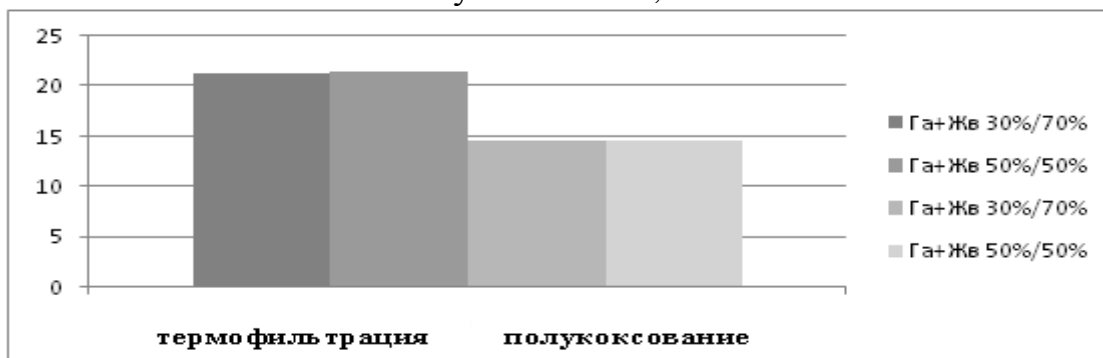


Рисунок 2. Выход парогазовой фазы термофильтрации и полукоксования, % daf

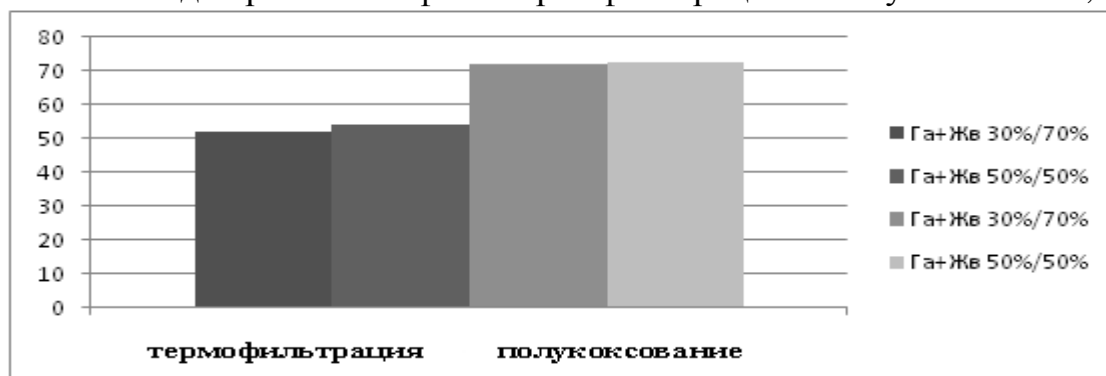


Рисунок 3. Выход твердого остатка термофильтрации и полукоксования, % daf

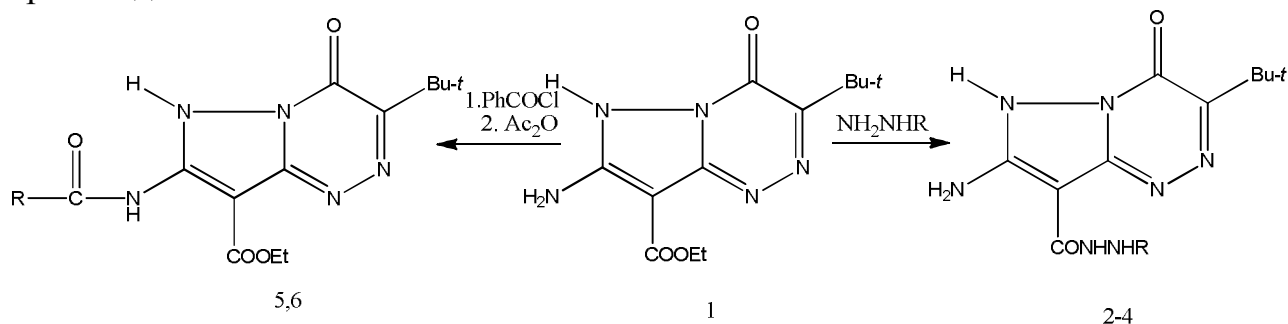
НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 7-АМИНО-3-*трет*-БУТИЛ-8-ЭТОКСИ-КАРБОНИЛ-1,4-ДИГИДРОПИРАЗОЛО[5,1-С][1,2,4]ТРИАЗИН-4-ОНА

Костина М.В., Миронович Л.М.

Сумской государственной университет

mary_ko_@mail.ru

Производные пиразолотриазинов проявляют фармакологическую активность (антимикробную, противоопухолевую, антиамебную). Ранее нами взаимодействием цианоксусного эфира в пиридине с 4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилтио-5-оксо-1,2,4-триазином получен 7-амино-3-*трет*-бутил-8-этоксикарбонил-1,4-дигидропиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-он (1). С целью получения новых производных пиразолотриазинов нами изучено взаимодействие его с ацилирующими агентами, а также гидразином и его производными.



Кипячение соединения 1 с гидразином (100%) в спиртовой среде в течение 2 ч приводит к нуклеофильному замещению этокси группы на гидразиновую с получением гидразида (7-амино-3-*трет*-бутил-1,4-дигидропиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-он-8-ил)карбонической кислоты (2). Аналогично проводили реакции с замещенными гидразина.

Ацилирование уксусным ангидридом, хлористым бензоилом соединения 1 проводили в среде пиридина при кипячении в течение 6 часов и выделили соответствующие ацетамид(бензамид) производные пиразолотриазина.

Синтезированные соединения являются кристаллическими веществами белого цвета с высокими температурами плавления, нерастворимые в воде.

В ЯМР ^1H спектрах синтезированного 7-ацетамидо-3-*трет*-бутил-8-этоксикарбонил-1,4-дигидропиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-она имеется в наличии синглет *трет*-бутильного заместителя, расположенный при 1,35 м.д., квадруплет метиленовой группы – при 4,2-4,3 м.д., триплет метильной группы – при 1,2-1,3 м.д., синглет группы NH – при 13,3 м.д. Исчезает синглет протонов аминогруппы при 6,25 м.д. и появляются синглет группы NH при 9,7 м.д., а также синглет метильной группы при 2,1-2,2 м.д.

Строение синтезированных соединений установлено совокупностью данных элементного анализа, ИК-, ЯМР ^1H -, масс-спектрометрии.

ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШИХТ НА ОСНОВЕ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ ДОНБАССА

Маковский Р.В., Кулакова В.О., Бутузова Л.Ф.
Донецкий национальный технический университет
gorod236@rambler.ru

Решение проблем усовершенствования работы коксохимических производств Украины возможно, в первую очередь, за счет реформирования и развития сырьевой базы, а также повышения качества кокса. Современные условия углеобеспечения нуждаются в разработке новых подходов при составлении угольных шихт.

Цель работы – изучение влияния типа углей по восстановленности на выход и состав химических продуктов полукоксования, как основной стадии термической деструкции, с целью более рационального и эффективного использования отечественной сырьевой базы.

В качестве объектов исследования использовали слабовосстановленный уголь марки Г (Га), пласт k_7 ш. “Центральная” следующего состава: $W^a=2,2\%$; $A_t^d=5,2\%$; $V^{daf}=36,0\%$; $C^{daf}=85,1\%$; $H^{daf}=5,11\%$; $S_t^d=1,22\%$, и восстановленный уголь марки Ж (Жв), пласт k_8 ш. им. Засядько следующего состава: $W^a=0,8\%$; $A_t^d=2,7\%$; $V^{daf}=31,7\%$; $C^{daf}=87,3\%$; $H^{daf}=5,23\%$; $S_t^d=2,81\%$, а также их шихты при разных соотношениях компонентов: Га/Жв = 50/50% и Га/Жв = 30/70%.

Процесс полукоксования проводили следующим образом: 20 г навески поместили в реторту, присоединили к ней колбу Вюрца для сбора смолы и воды, газометр для приема газа. После окончания эксперимента определяли выход полукокса, смолы, воды (табл.1). Объем газа, образовавшегося в результате проведения процесса полукоксования, определяли по ГОСТ 3168–66. Общую плотность газа рассчитывали по плотностям отдельных компонентов. Состав газа определяли в аппарате ВТИ (рис.1).

Таблица 1. Выход продуктов полукоксования, % daf

Уголь, шихта	Полукокс	Пирогенетическая вода	Смола	Газ
Га	69,8	6,2	10,0	14,0
Жв	74,5	2,7	8,5	14,3
Га/Жв = 50/50%	72,3	3,5	9,7	14,5
Га/Жв = 30/70%	72,4	3,3	9,7	14,6

Из табл.1 видно, что при использовании угля Га получаем больший объем смолы и пирогенетической воды, но наименьший выход полукокса. Получение большего количества парогазовых продуктов объясняется наличием большего числа алифатических фрагментов в органической массе газового угля. Это подтверждается более низкой температурой начала деструкции органической массы образцов: для угля Жв – 350 °С, шихты Га/Жв=30/70% – 338 °С, шихты Га/Жв=50/50% – 328 °С.

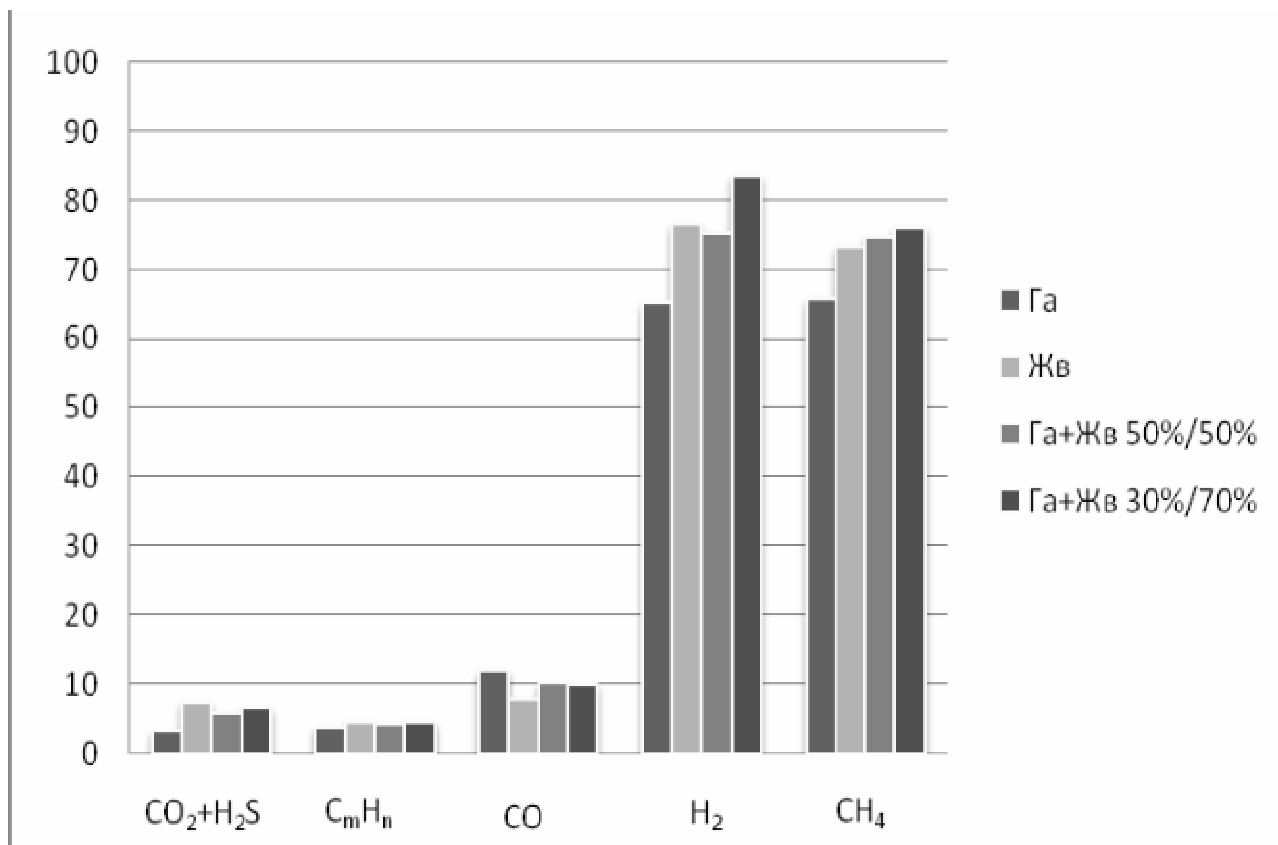


Рисунок 1. Количественный анализ полукоксового газа

Анализируя результаты, полученные в ходе проведения процесса полукоксования (рис.1), становится очевидным, что полукоксовый газ слабавосстановленных углей Га отличается большим содержанием CO, поскольку их органическая масса содержит много различных функциональных кислородсодержащих групп, которые интенсивно разрушаются в температурном интервале полукоксования. Восстановленные угли Жв обогащены сернистыми соединениями, поэтому увеличение доли жирных углей в шихте приводит к возрастанию суммарного выхода CO₂+H₂S. Например, для шихты Га/Жв=30/70% он составляет 6,54%, что свидетельствует о более полном обессеривании твердого остатка и переходе серы в газовую фазу. Полукоксовый газ, полученный при использовании шихты данного состава, характеризуется высоким содержанием водорода, метана и непредельных углеводородов, а, следовательно, он обладает большей теплотой сгорания.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что использование высокосернистого жирного угля и малосернистого газового угля при соотношении компонентов Га/Жв=30/70% является более предпочтительным, рациональным и эффективным для комплексного использования сырья с получением химических продуктов и полукокса. Применение данного варианта составления шихты позволяет не только сохранить спекающую способность угля, но и перевести большую часть сернистых соединений в газовую фазу.

ТВЕРДЫЕ ИСТОЧНИКИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛФЕНИЛСУЛЬФИДА В ВОДНО-СПИРТОВОЙ СРЕДЕ

Лахтаренко Н.В.¹, Кайда Е.Ю.¹, Вахитова Л.Н.², Попов А.Ф.²

¹ Донецкий национальный университет

² Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л.М. Литвиненко НАНУ

natalahtarenko@mail.ru

Пероксид водорода (H_2O_2), в силу своей двойственной природы (эффективный окислитель по отношению к аналогам иприта и реакционноспособный α -нуклеофил в реакциях нуклеофильного замещения в фосфорорганических эфирах), может рассматриваться как универсальный агент при создании “мягких” и экологически безопасных дегазационных систем [1, 2]. Повысить экологическую и экономическую привлекательность систем на основе пероксида водорода возможно путем использования альтернативных источников H_2O_2 – гидроперита ($CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$) или персоли ($Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$). Которые представляют собой нетоксичные, стабильные при хранении промышленно выпускаемые продукты [3].

Проведено сравнение скоростей окисления модельного аналога иприта - метилфенилсульфида (МФС) пероксидом водорода, гидроперитом и персолью в воде и в системе изопропиловый спирт/вода (ИПС/ H_2O ; 30: 70 объем.%). Водно-спиртовые смеси использовали для преодоления барьера взаимной нерастворимости субстрата и дегазирующего реагента.

Табл. 1. Значения констант скорости окисления метилфенилсульфида в воде и в системе ИПС/ H_2O , 25 °С.

№ п/п	Окислитель	H_2O , $k^2 \cdot 10^4$, л/(моль·с)	ИПС/ H_2O , $k^2 \cdot 10^4$, л/(моль·с)
1.	Пероксид водорода	14,3	4,00
2.	Гидроперит	16,0	4,06
3.	Персоль	10,0	4,70

Показано, что реакционная способность пероксида водорода в реакциях окисления МФС в водных и в водно-спиртовых средах практически не изменяется при замене H_2O_2 на его твердые источники – гидроперит и персоль. Следовательно, гидроперит и персоль могут быть рекомендованы в качестве экологически безопасных окислительных агентов при конструировании дегазационных систем для разрушения аналогов иприта.

[1] Вахитова Л.Н. Окисление метилфенилсульфида пероксидом водорода в присутствии гидрокарбонат-аниона. / Л.Н. Вахитова, А.В. Скрыпка, В.А. Савёлова, А.Ф. Попов, Б.В. Панченко // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2005. - № 2. – С. 60 – 70.

[2] Вахитова Л.Н. Окисление метилфенилсульфида гидроперитом в присутствии активаторов / Л.Н. Вахитова, Н.В. Лахтаренко, А.В. Скрыпка, К.В. Матвиенко, Н.А. Таран, А.Ф. Попов // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 308 – 311.

[3] Вольнов И.И. Пероксидные производные и аддукты карбонатов / И.И. Вольнов, В.Л. Антоновский. – М.: Наука, 1985. – 180 с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-АЦЕТИЛ- И N-[АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНО-(МЕТИЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ С АРИЛСУЛЬФИНАТАМИ НАТРИЯ

Леденева О.П.¹, Авдеенко А.П.², Коновалова С.А.²

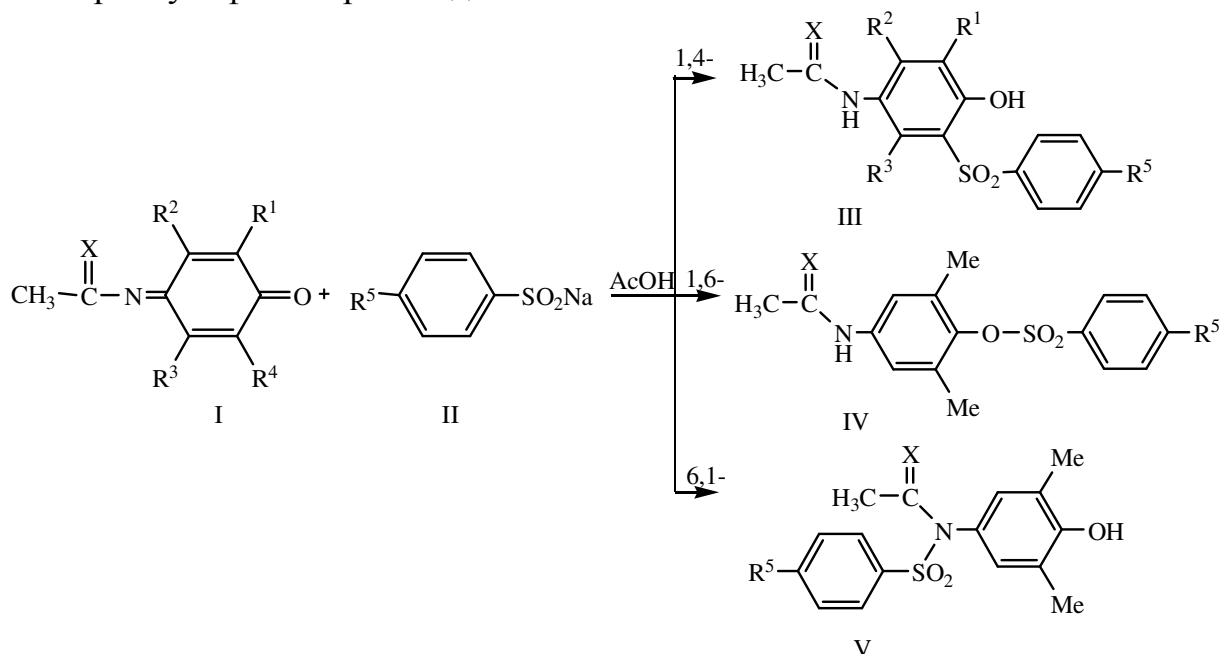
¹ Украинская инженерно-педагогическая академия, г. Славянск

² Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск
chimist@digma.donetsk.ua

Ранее синтезированы новые алкилзамещенные в хиноидном ядре N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины. Реакционная способность которых не исследовалась.

В настоящей работе исследовано взаимодействие N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (I) с арилсульфинатами натрия (II). Реакцию проводили в среде уксусной кислоты с соотношением реагентов 1:2

В случае хинонмоноиминов (I), имеющих свободное положение 2 и/или 6 хиноидного ядра, получены продукты 1,4-присоединения (III), то есть атом углерода C⁶ хиноидного ядра данных хинонимоинов (I) является наиболее активным по отношению к арилсульфинат-аниону, что ранее было характерно для N-арилсульфонилпроизводных.



X = ArSO₂N, O; R¹ = H, Me; R² = H, Me; R³ = H, Me, *i*-Pr;
R⁴ = H, Me; R⁵ = Me, MeO, Cl.

В случае N-ацетил- и N-[N-арилсульфонилимино(метил)метил]-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов выделены только продукты 1,6- (IV) и 6,1-присоединения (V).

Строение полученных соединений доказано данными ЯМР ¹H, ИК спектроскопии и элементного анализа.

СИНТЕЗ НОВИХ НЕКОНДЕНСОВАНИХ ПОХІДНИХ ТІАЗОЛІДИНДІОНУ-2,4 З 1,3,4-ОКСАДІАЗОЛЬНИМ ФРАГМЕНТОМ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ ПРОТИПУХЛИННИХ АГЕНТІВ

Лелюх М.І., Гаврилюк Д.Я.

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

lelyukh.m@gmail.com

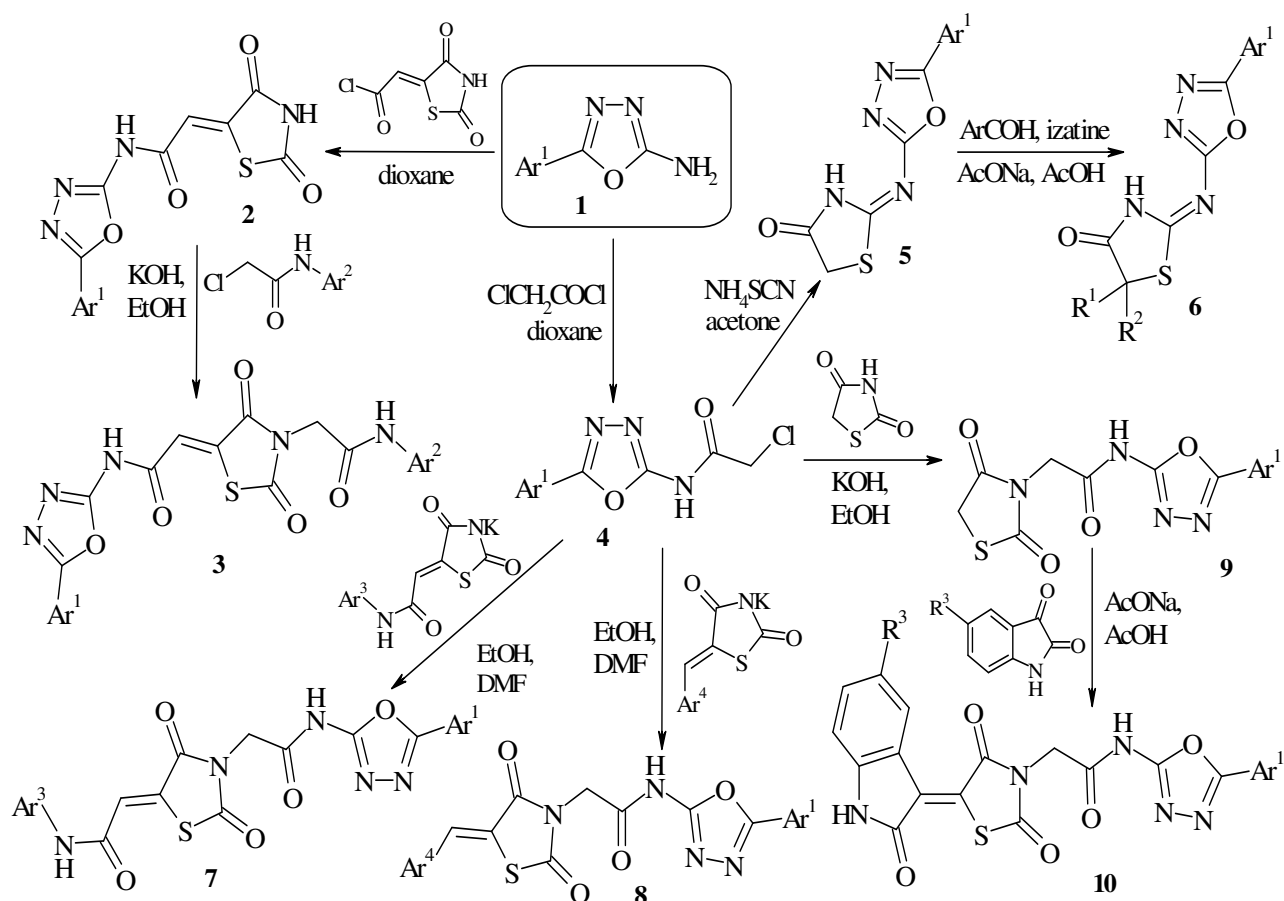
Гетероциклічні сполуки з оксадіазольним фрагментом проявляють широкий спектр біологічної активності, зокрема протизапальну, антимікробну, інсектицидну, протигрибкову, протитуберкульозну та протипухлинну тощо. Попередні наші дослідження свідчать про перспективність пошуку нових біологічно активних сполук серед похідних 4-тіазолідонів з оксадіазольним фрагментом, для яких ідентифіковано протипухлинну, антимікробну та протизапальну активності. Тому метою нашої роботи був синтез нових 1,3,4-оксадіазолзаміщених 4-тіазолідонів на основі реакцій алкілювання, ацилювання і -циклоконденсації та вивчення їх протипухлинної активності.

Шляхом ацилювання 2-аміно-5-арил-1,3,4-оксадіазолів **1**, одержаних за відомими методиками, хлорангідридом 2,4-діоксотіазолідин-5-іліденацетатної кислоти синтезовані відповідні *N*-(5-арил-1,3,4-оксадіазол-2-іл)-аміди **2**. При наступній взаємодії сполук **2** з *N*-арилхлорацетамидами одержано ряд нових неконденсованих 3,5-дизаміщених похідних тіазолідину з 1,3,4-оксадіазольним фрагментом у молекулах **3**.

Іншим напрямком досліджень став синтез *N*-(5-арил-1,3,4-оксадіазол-2-іл)-хлорацетамідів **4** шляхом ацилювання вихідних 2-аміно-5-арилоксадіазолів хлорацетилхлоридом. При наступній взаємодії сполук **4** з роданідом амонію в середовищі ацетону проходить спонтанна гетероциклізація з утворенням 4-тіазолідонового циклу з наступною міграцією замісників, що дозволило нам одержати ряд неконденсованих похідних 4-тіазолідону **5** з оксадіазольним фрагментом в положенні 2. Сполуки **5** є метиленактивними, що дозволило провести їх хімічну модифікацію з ароматичними альдегідами чи похідними ізатину в умовах реакції Кньовенагеля з утворенням 5-іліденпохідних **6**.

Крім того, одержані сполуки **4** апробовано в реакціях *N*-алкілювання калійних солей ариламідів 2,4-тіазолідиндіон-5-іліденацетатної кислоти та 5-ариліден-2,4-тіазолідиндіонів з утворенням відповідних сполук **7**, **8**. Алкілювання 2,4-тіазолідиндіону проводили шляхом генерування *in situ* калійної солі з утворенням сполук **9**, які в подальшому модифіковані в реакції Кньовенагеля з похідними ізатину (сполуки **10**).

Структура синтезованих сполук підтверджена методом спектроскопії ПМР.



Проводиться фармакологічний скринінг одержаних речовин на протиракову активність в Національному Інституті Раку (США) за програмою Developmental Therapeutic Program. За результатами прескринінгу на 60-ти пухлинних лініях в концентрації 10^{-5} М сполуку Les-4019 відібрано для детального *in vitro* скринінгу. Слід відзначити селективність дії зазначеної сполуки щодо певних ліній ракових клітин, зокрема раку ЦНС (SF-295, GP = 29,18%), лейкемії (SR, GP = 29,97%), недрібноклітинного раку легень (NCI-H460, GP = 30,67%) та меланоми (MDA-MB-435, GP = 16,02%).

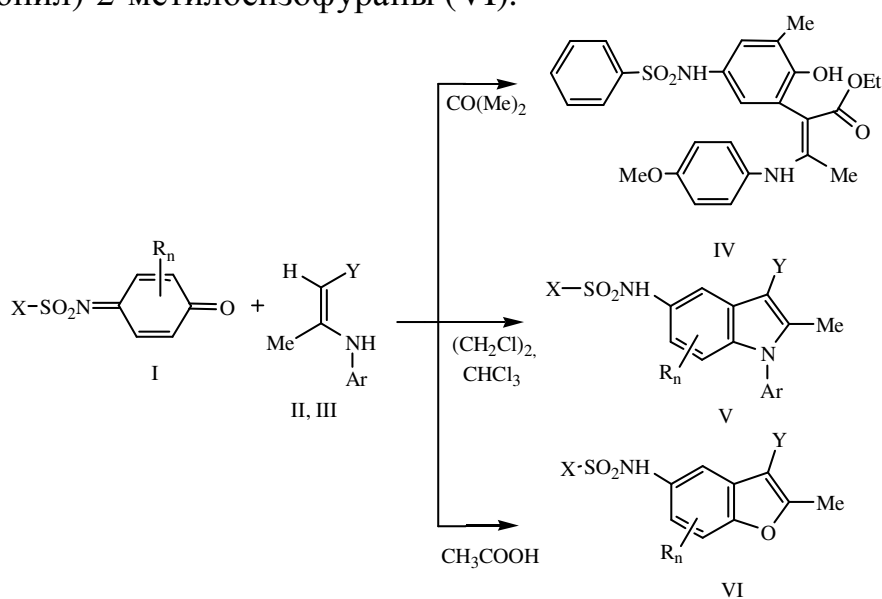
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-АРИЛ(АЛКИЛ)СУЛЬФОНИЛ-1,4-ХИНОНИМИНОВ С ЕНАМИНАМИ

Михайличенко О.Н., Авдеенко А.П., Коновалова С.А.

Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск
chimist@dgma.donetsk.ua

Синтез различных функционально замещенных гетероциклических соединений представляет большой интерес в связи с их высокой биологической активностью. В ряду производных индолов и бензофуранов найдено значительное количество эффективных лекарственных препаратов, поэтому поиск новых соединений, содержащих индольный или бензофурановый фрагмент, является актуальным. Классическим способом синтеза 5-гидроксипроизводных индолов и бензофуранов является реакция Неницеску, представляющая собой конденсацию хинонов с енаминами. В то же время синтез их аминоканалогов – 5-аминоиндолов и 5-аминобензофуранов – изучен недостаточно. Обычно подобные соединения получают многостадийным синтезом.

В настоящей работе исследовано взаимодействие различных N-арил(алкил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов (I) с этиловыми эфирами 3-ариламинокротоновых кислот (II) и имином ацетилацетона (III) в уксусной кислоте, хлороформе, ацетоне и дихлорэтане. В зависимости от строения исходного хинонимина (I) и условий проведения реакции получены 2-метил-6-[2-(4-метоксифениламино)-1-этоксикарбонилпроп-1-енил]-4-фенилсульфонил-аминофенол (IV), 1-арил-5-арил(метил)сульфониламино-3-ацетил(этоксикарбонил)-2-метилиндолы (V) и 5-арил(метил)сульфониламино-3-ацетил(этоксикарбонил)-2-метилбензофураны (VI).

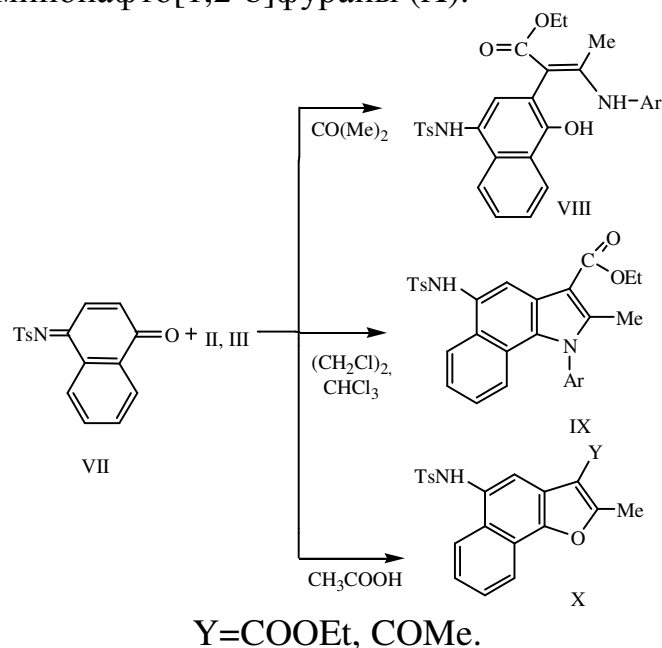


X=Me, Ar; R=H, Me, Cl; n=0-2, Y=COOEt (II, V, VI), COMe (III, V, VI).

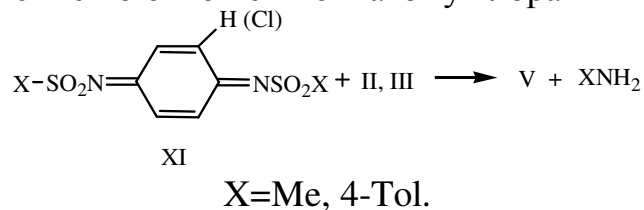
Продукт 1,4-присоединения (IV) выделен только в ацетоне, производные индола (V) – в хлороформе и дихлорэтане, производные бензофурана (VI) – в

уксусной кислоте. Последние в реакциях с хинонимидами ранее получить в одну стадию не удавалось.

Для нафтохинонимина (VII) в ацетоне выделены продукты 1,4-присоединения – 2-[2-ариламино-1-этоксикарбонилпроп-1-енил]-4-(4-метилфенилсульфонил)аминонафтолы (VIII), в дихлорэтане и хлороформе – 1-арил-2-метил-5-(4-метилфенилсульфонил)амино-3-этоксикарбонил-1Н-бензо[*g*]индолы (IX), в уксусной кислоте – 3-ацетил(этоксикарбонил)-2-метил-5-(4-метилфенилсульфонил)аминонафто[1,2-*b*]фураны (X).



В результате взаимодействия *N,N'*-бис(метил, 4-метилфенил)сульфонил-1,4-бензохинондииминов (XI) с енаминами (II, III) получены производные индолов (V), выделенные ранее в результате взаимодействия бензохинонмоноиминов (I) с енаминами (II, III). При этом незамещенные в ядре производные индола (V) получены из незамещенных в хиноидном ядре бензохинонмоноиминов (I) и незамещенных в хиноидном ядре *N,N'*-бис(метил, 4-метилфенил)сульфонил-1,4-бензохинондииминов (XI), а соединения (V) с атомом хлора в ядре – из *N,N'*-бис(4-метилфенил)сульфонил-2-хлор-1,4-бензохинондиимина (XI) и *N*-(4-метилфенил)сульфонил-3-хлор-1,4-бензохинонмоноимина (I). Последнее свидетельствует о том, что первоначальное присоединение енамина к хинондиимину (XI) происходит строго в *para*-положение по отношению к атому хлора в хиноидном ядре.



Строение всех полученных соединений доказано данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и элементного анализа.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ 1-ХЛОР-ПЕНТАЦИКЛО- [5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]УНДЕКАНУ

Мітленко О.Г., Шарапа Д.І., Левандовський І.А., Гайдай О.В., Шубіна Т.Е.

Національний технічний університет України «КПІ»

lia@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Моногалогенпохідні каркасних сполук із замісником біля третинного атома карбону є цікавими як з точки фундаментальних досліджень, так і в синтезі біологічно активних речовин, зокрема, кислот, спиртів, амінів та амідів.

В той час, як відомо багато похідних C₅-трисгомокубану у вторинних положеннях, досі відомо єдиний метод отримання їх в третинному положенні 1 [1]. Синтез, запропонований Марчендом, має ряд суттєвих недоліків, зокрема, низькі виходи на останній стадії. Виходячи з цього, ми вирішили використати гало заміщений дикетон Куксона.

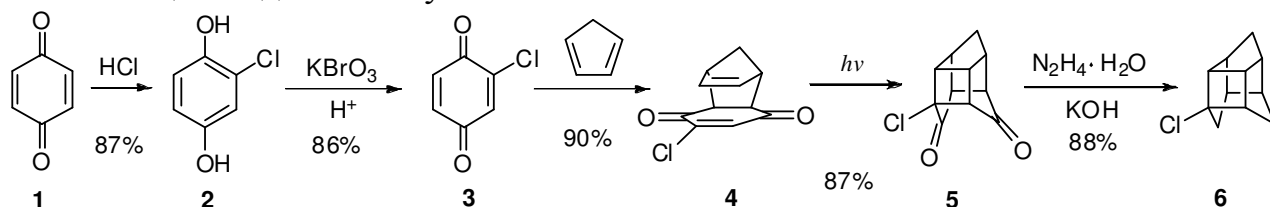


Рис.1. Синтез 1 – хлор- C₅-трисгомокубану.

Нашою наступною метою стало дослідження механізму реакції, які б проходили з утворенням катіонів. Методами комп'ютерної хімії було розраховано відносну стійкість можливих карбокатионів C₅-трисгомокубану, причому найстабільнішим з них являється катіон V (здатний до перегруповання в D₃-структуру). Тому, цікаво було перевірити чи буде відбуватись перегруповання каркасу в умовах утворення катіону в положенні 1.

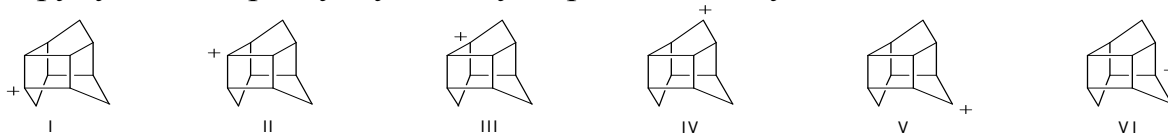


Рис.2. Можливі катіони C₅-трисгомокубану.

Експериментальне дослідження ускладнюється низькою реакційною здатністю 1-хлор - C₅-трисгомокубану. Так, в різних умовах гідролізу(луг – вода - THF, хлористий метилен – луг - ТЕВАС, луг- вода -діоксан) хлорид не вступив в реакцію. Не вдалося також перегрупувати його дією AlCl₃ в ДМФА та хлористому метилені. Однак в умовах реакції Ріттера отримано амід 7. Структура якого підтверджена спектрами GC/MS та ¹H.

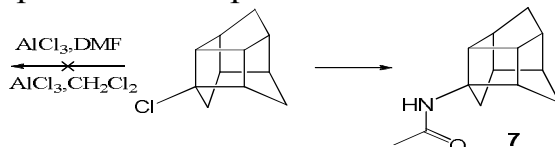


Рис.3. Реакції 1 – хлор- C₅-трисгомокубану.

[1] Marchand A.P., Reddy D.F., *J. Org. Chem.* 1985, 50, 724-725

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 5-АМИНО-3-АРИЛПИРАЗОЛОВ, САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ И ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

*Мурлыкина М. В.*¹, *Сахно Я. И.*², *Коновалова И. С.*², *Чебанов В. А.*²

¹ Харьковский Национальный Университет им. В. Н. Каразина

² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

marinavladimirmur@gmail.com

Исследование многокомпонентных реакций производных 5-аминопиразола, *o*-салициловых альдегидов и пировиноградной кислоты интересно в связи с предполагаемой неоднозначностью их взаимодействия, что связано, в первую очередь, с наличием нескольких неэквивалентных реакционных центров в исходных соединениях, а также *орто*-расположением гидроксильной группы в альдегидах [1], [2]. Кроме того, возможна модификация продуктов таких гетероциклизаций и использование их в качестве билдинг-блоков для построения более сложных систем.

Целью данного исследования было изучение трехкомпонентной реакции 5-амино-3-арилпиразолов, салициловых альдегидов и пировиноградной кислоты, установление строения и свойств полученных соединений.

Нами обнаружено, что конденсация 5-амино-3-арилпиразолов **1**, салициловых альдегидов **2** и пировиноградной кислоты (или этилпирувата) **3** в уксусной кислоте под воздействием ультразвукового излучения (УЗ) ведет к формированию замещенных 3-арил-10,11-дигидро-4,10-метанопиразоло[4,3-*c*][1,5]бензоксаоцин-4(1*H*)-карбоновых кислот или их эфиров **4**, соответственно (схема 1):

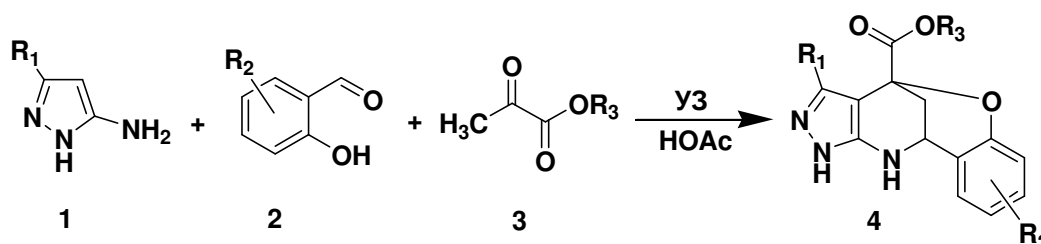


Схема 1

Таким образом, использование ультразвуковой активации позволяет синтезировать бензоксаоцинкарбоновые кислоты (либо их эфиры) **4**.

Взаимодействие исходных соединений при термическом нагреве приводит к формированию гетероароматических кислот **5** (схема 2):

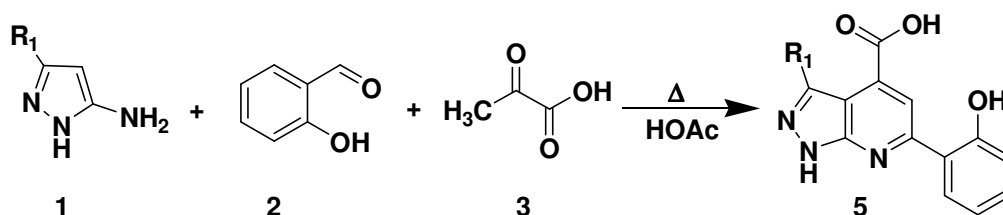


Схема 2

Идентификация полученных соединений осуществлялась на основании данных масс-спектрометрии, ЯМР ^1H и ^{13}C , эксперимента НМВС, ядерного эффекта Оверхаузера и рентгеноструктурного анализа.

[1] V. A. Chebanov, Y. I. Sakhno, S. M. Desenko [et al.] // Tetrahedron. – 2007. – Vol. 63. – P. 1229–1242.

[2] Y. I. Sakhno, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin [et al.] // Mol Divers – 2010. – Vol. 14. – P. 523–531.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФЕНОЛА НА СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ ОСТАТКОВ ПИРОЛИЗА БУРОГО УГЛЯ

Наливкина А.О., Маковский Р.В., Бутузова Л.Ф.

Донецкий национальный технический университет
butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Бурые угли относятся к низкокалорийным твердым топливам, которые не рационально использовать в энергетических целях, поскольку они обладают значительным химическим потенциалом. Из бурых углей можно выделить целый ряд ценных химических продуктов, таких как, гуминовые кислоты, битумы, смолы и облагороженное твердое топливо. Полукокк бурого угля сгорает без выделения коптящего дыма, следовательно, может успешно использоваться как бытовое или металлургическое топливо или в качестве дешевых адсорбентов.

Исследованию подвергались образцы Канско-Ачинского бурого угля: (W^a -9,6; A^d -5,8; V^{daf} -49,1; C^{daf} -73,3; H^{daf} -4,7; S_t^d -0,38; Q_6^{daf} -28160), а также продукты его термической и термохимической обработки при разных температурах.

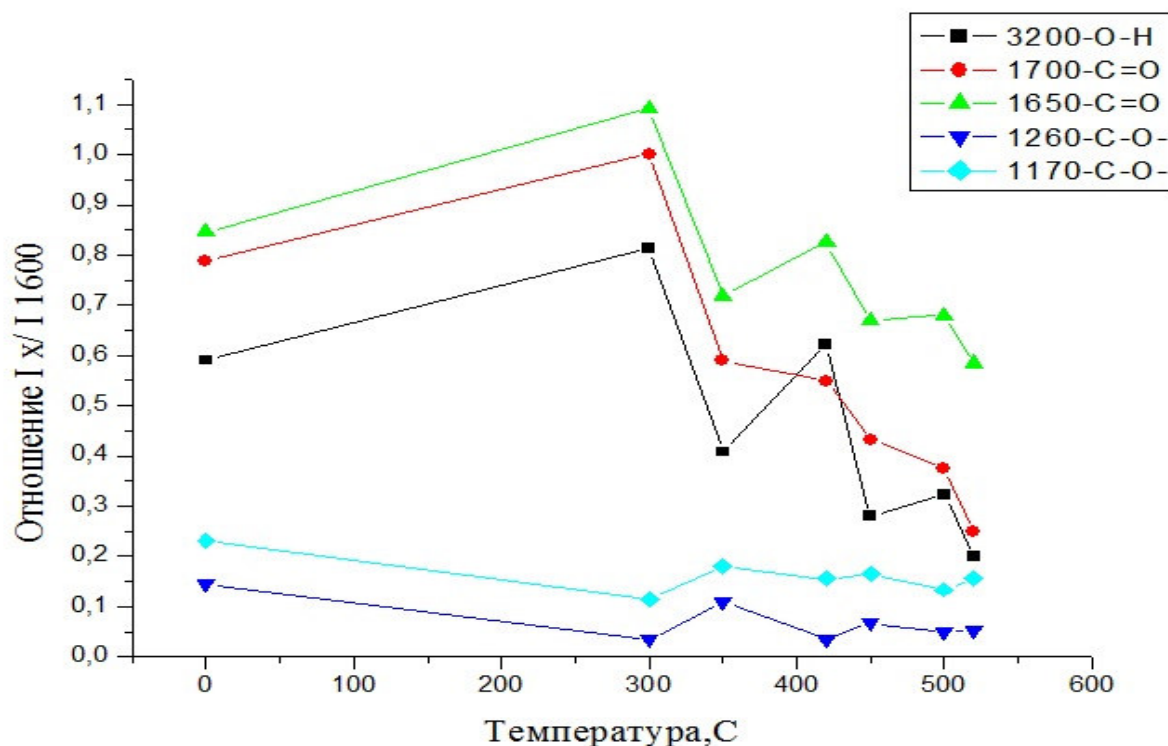
ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре «Bio-Rad» FTS-7 с использованием техники DRIFT (с Фурье преобразованием). Образцы готовили в виде 0,5% смеси угля с бромидом калия. Цифровое накопление и обработку данных осуществляли с использованием компьютерной программы Origin 6.1, что позволяет производить операции расширения и сужения спектров, их сравнение или синтез, факторный и корреляционный анализ, вычитание спектра растворителя или минеральных примесей, показ и распечатывание кривых и коррекцию базовой линии.

Метод DRIFT занимает особое место среди инструментальных методов исследования углей и процессов их термической деструкции, так как он позволяет получать качественные спектры этих сложных природных объектов. Инфракрасное излучение с частотой меньше 100 см^{-1} поглощается органической молекулой и преобразуется в энергию ее вращения, а излучение в диапазоне около $1000 - 100 \text{ см}^{-1}$ - в энергию колебательных движений атомов в молекуле. Применение распространенного метода снятия ИК-спектров пропускания путем таблетирования угля с КВг не позволяет сделать полуколичественную оценку спектров углей и продуктов их термодеструкции.

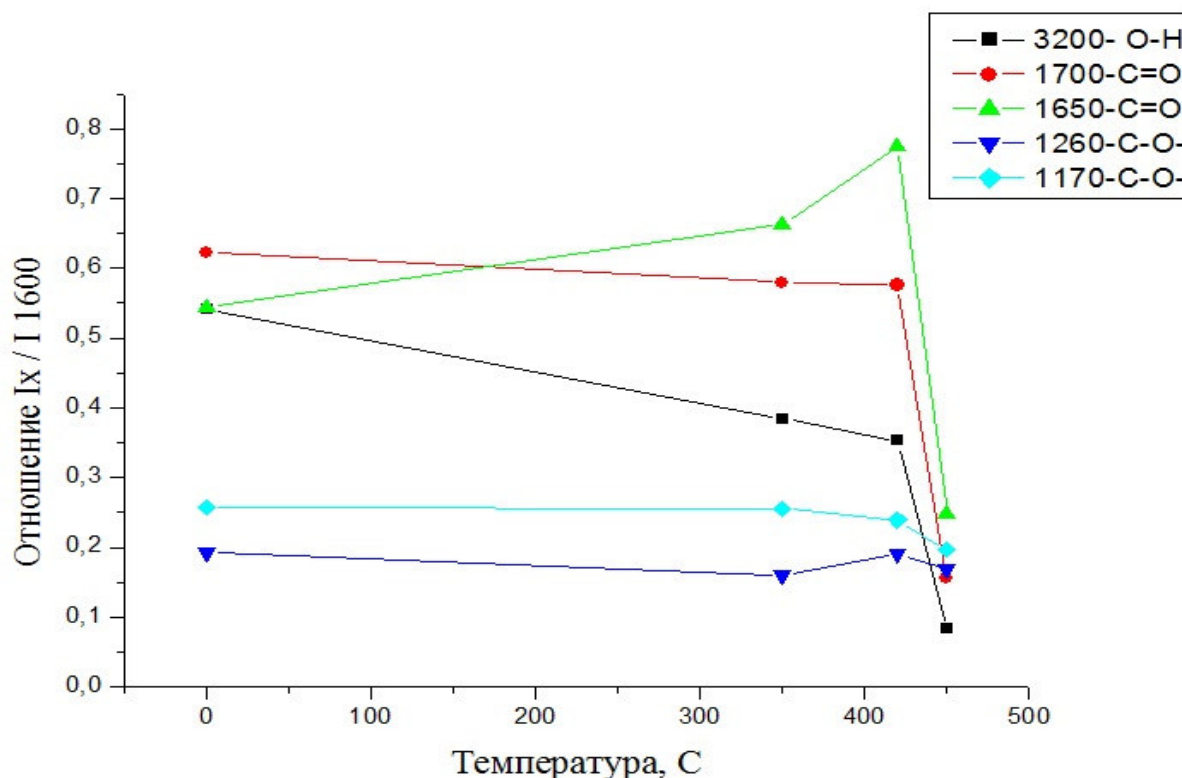
Как видно из рисунка 1а, термодеструкция исходного угля в температурном интервале полукоксования проходит через стадии накопления кислородсодержащих групп (350, 420, 500 °C). Максимумы накопления указанных групп совпадают с минимумами на температурных кривых изменения содержания эфирных С-О- групп. Следственно, накопление ОН-, С=О групп является результатом разложения С-О- групп.

Обработка угля фенолом существенно изменяет ход пиролиза и, прежде всего, влияет на процессы превращения кислородсодержащих групп (Рис. в). Под влияем фенола уголь теряет кислородсодержащие группы всех типов в

температурном интервале 420-450 °С, кроме С=О групп. Группа С=О является хинольной, а хинон в свою очередь устойчив в реакциях с фенолом, поэтому уголь не теряет эту группу в процессе термохимической деструкции.



а)



б)

Рис.1.Изменение относительной интенсивности полос поглощения кислородсодержащих групп в процессе пиролиза исходного бурого угля (а) и бурого угля обработанного фенолом (б).

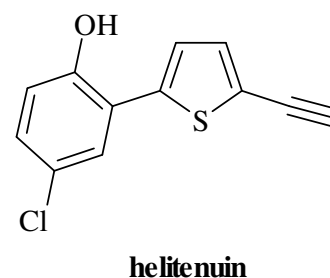
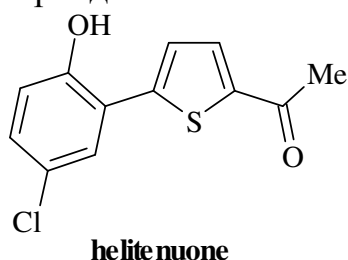
СИНТЕЗ І РЕАКЦІЇ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ 2-АРИЛТІОФЕНІВ

Нещадін А.О., Литвин Р.З., Горак Ю.І., Матійчук В.С., Обушак М.Д.

Львівський національний університет імені Івана Франка

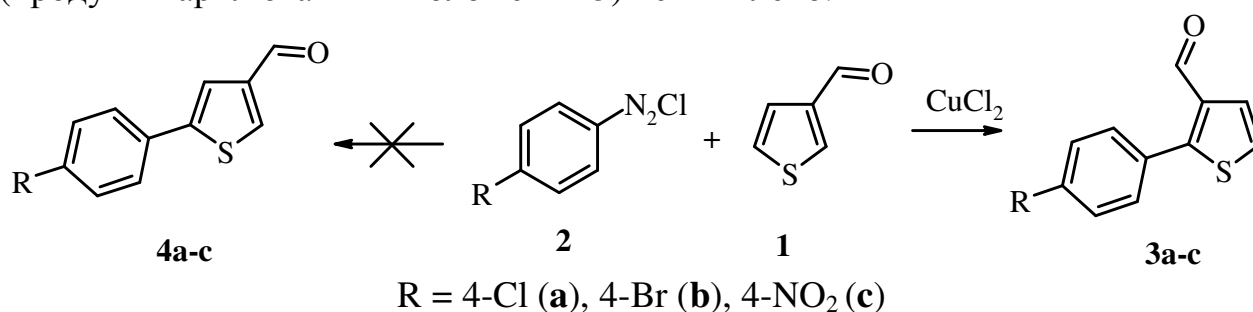
neshc@i.ua

Серед похідних арилтіофену є чимало практично корисних речовин, деякі з них містяться в природних об'єктах. Наприклад, 5-(2-гідрокси-5-хлорофеніл)-2-ацетилтіофен (*helitenuone*) та 1-(5-(2-гідрокси-5-хлорофеніл)-2-тієніл)ацетилен (*helitenuin*) були виділені з рослини *Helichrysum tenuifolium*. Зважаючи на те, що похідні тіофену з арильними замісниками важкодоступні, ми детально дослідили купрокаталітичне арилювання функціоналізованих тіофенів арендіазонієвими солями.



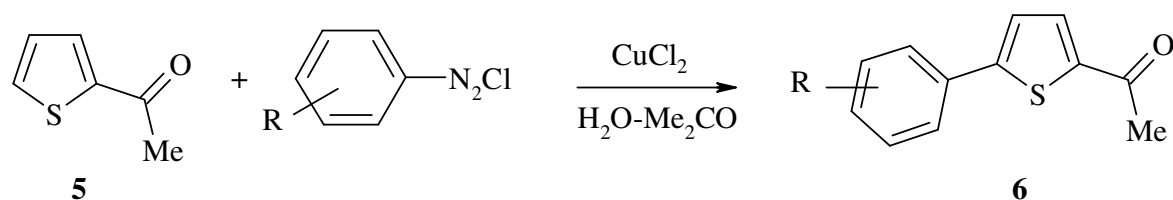
Раніше ми показали, що 5-арил-2-тіофенкарбальдегіди можна одержувати з помірними виходами взаємодією арендіазонієвих солей з 2-тіофенкарбальдегідом [1]. З метою одержання 2-арил-3-тіофенкарбальдегідів за подібною схемою дослідили можливість арилювання 3-тіофенкарбальдегіду **1** арендіазоній хлоридами **2** та регіонаправленість такої реакції.

З'ясувалось, що реакція відбувається селективно: арильний радикал вступає в положення 2, в результаті чого утворюється 2-арил-3-тіофенкарбальдегіди **3a-c** з виходами біля 30%. Ізомерних альдегідів **4a-c** (продуктів арилювання в положення 5) не виявлено.



2-Арил-3-тіофенкарбальдегіди **3a-c** вивчені у реакціях з низкою метиленактивних сполук.

Арилювання 2-ацетилтіофену арендіазонієвими солями до нашого дослідження вивчено мало, хоча синтетичний потенціал 5-арил-2-ацетилтіофенів значний. Ми детально дослідили арилювання 2-ацетилтіофену **5**, використовуючи арендіазонієві солі з широким спектром замісників в ароматичному ядрі:

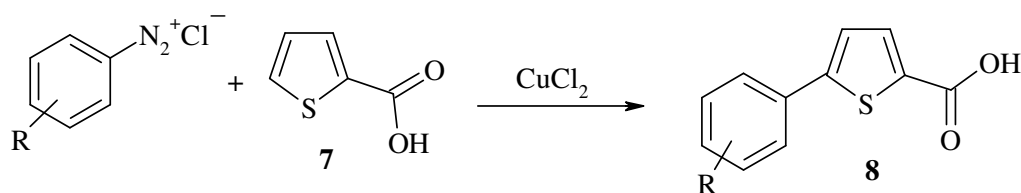


R = 4-Me (**a**), 4-F (**b**), 2-Cl (**c**), 4-Cl (**d**), 4-Br (**e**), 3-NO₂ (**f**),
4-NO₂ (**g**), 3-CF₃ (**h**), 2,5-Cl₂ (**i**), 2-Cl-5-CF₃ (**j**).

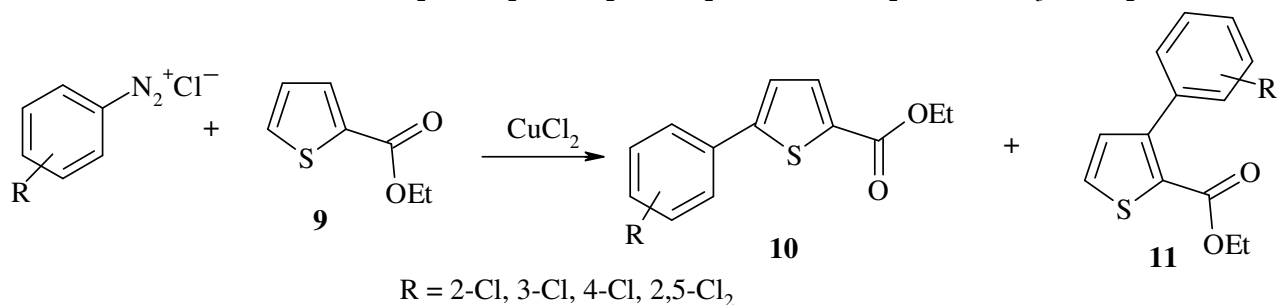
Виходи сполук **6** становлять здебільшого 30–40%, а в деяких випадках – більше 50%. Структура сполуки **6j** підтверджена методом рентгеноструктурного аналізу.

Встановлено, що 5-арил-2-ацетилтіофени **6** реагують з 5-заміщеними ізаїнами в умовах реакції Пфітцінгера з утворенням 2-(5-арил-2-тієніл)-4-хінолінкарбонових кислот. Показано також, що при взаємодії 2-бром-1-(5-арил-2-тієніл)етанонів з 4-аміно-4*H*-1,2,4-триазол-3-тіолами формується 1,3,4-тіадіазинний цикл.

2-Тіофенкарбонова кислота **7** реагує з діазонієвими солями в присутності CuCl₂ при кімнатній температурі, утворюючи 5-арил-2-тіофенкарбонові кислоти **8** з помірними виходами. Арилювання етилового естеру цієї кислоти (**9**) проходить неоднозначно – утворюються два ізомерні продукти арилювання **10** і **11** у співвідношенні ~ 2:1.



R = 2-Cl, 4-Cl, 2-NO₂, 3-NO₂, 2,4-Cl₂, 2,5-Cl₂, 2-OMe-4-NO₂, 2-Cl-5-CF₃, 2-NO₂-4-Cl.



R = 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2,5-Cl₂

Хоча виходи арилтіофенів помірні, проте вихідними реагентами є доступні ароматичні аміни й відповідні функціоналізовані тіофени.

На основі 5-арил-2-тіофенкарбонових кислот та їх хлорангідридів розроблено способи синтезу похідних [1,2,4]триазоло[3,4-*b*][1,3,4]тіадіазолу, 1,2,4-тіадіазолу, 1,3,4-оксадіазолу, та хроменону з арилтіофеновими замісниками.

[1] Obushak M.D., Matiyuchuk V.S., Lytvyn R.Z. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2008**, *44*, 936.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИКОМПОНЕНТНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ АРИЛГЛЮКСАЛІВ, 5-АМІНО-4-КАРБОКСАМІДОПІРАЗОЛІВ ТА БАРБІТУРОВИХ КИСЛОТ

Кібкало Б.В., Нікішин Д.І., Колос Н.М.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

kibbogd@ukr.net

Продовжуючи дослідження реакційної здатності арилглюксалів та піримідин-2,4,6-трионів було встановлено, що барбітурова та N,N'-диметилбарбітурова кислоти із арилглюксалями вступають до конденсації Кньовенагеля, утворюючи α -ароїлметиленипохідні **3**, проте 2-тіобарбітурова кислота в таких же умовах дає *bis*-аддукти **6**. Одержані α -ароїлметиленипохідні **3** були введені в реакцію із 5-аміно-4-карбоксамідо-1*H*-піразолами, в результаті чого були виділені 2,3,7-тризаміщені імідазо[1,2-*b*]піразоли. Ці ж сполуки були одержані однореакторною трикомпонентною конденсацією вищевказаних реагентів.

В той же час *bis*-аддукти 2-тіобарбітурової кислоти реагують із амінопіразолами **4** із утворенням органічних солей **7**. Такі ж солі були одержані і в результаті трикомпонентної конденсації сполук **1**, **2** та **4**.

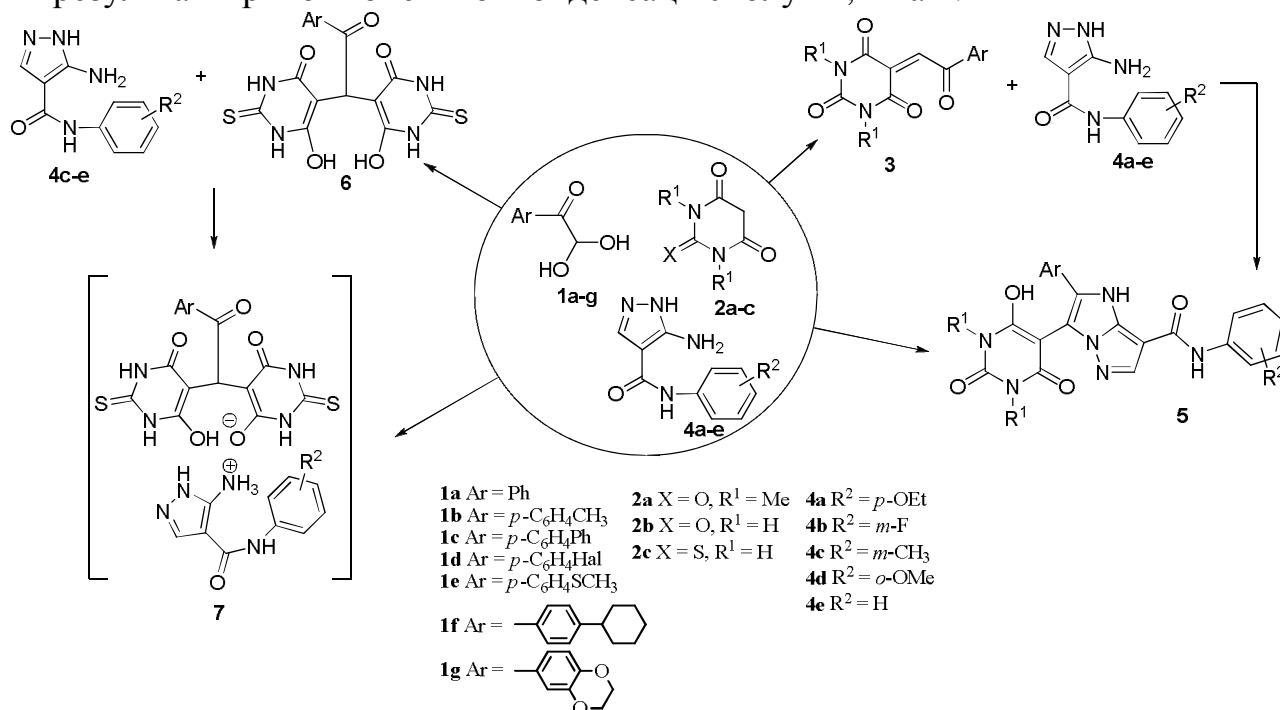


Рис. 1 Схема реакційних перетворень

Вихід продуктів трикомпонентних конденсацій імідазо[1,2-*b*]піразолів коливається в межах 30-70%, час синтезу – від 30 хв до 5 год залежно від природи замісника. Вихід *bis*-аддуктів **6** та їх солей **7** коливається в межах 70-85%. Будову одержаних сполук було доведено за допомогою методів ЯМР ¹H та ¹³C, рентгеноструктурних досліджень, мас-спектрометрії та елементного аналізу.

ПОХІДНІ 2-ОКСІНДОЛІВ ЯК ВИХІДНІ СПОЛУКИ ДЛЯ СИНТЕЗУ РЕЧОВИН З АНТИПРОЛІФЕРАТИВНОЮ ДІЄЮ

Панасенко І.О., Ічетовкіна К.В., Папонов Б.В.

ХНУ ім. В.Н.Каразіна

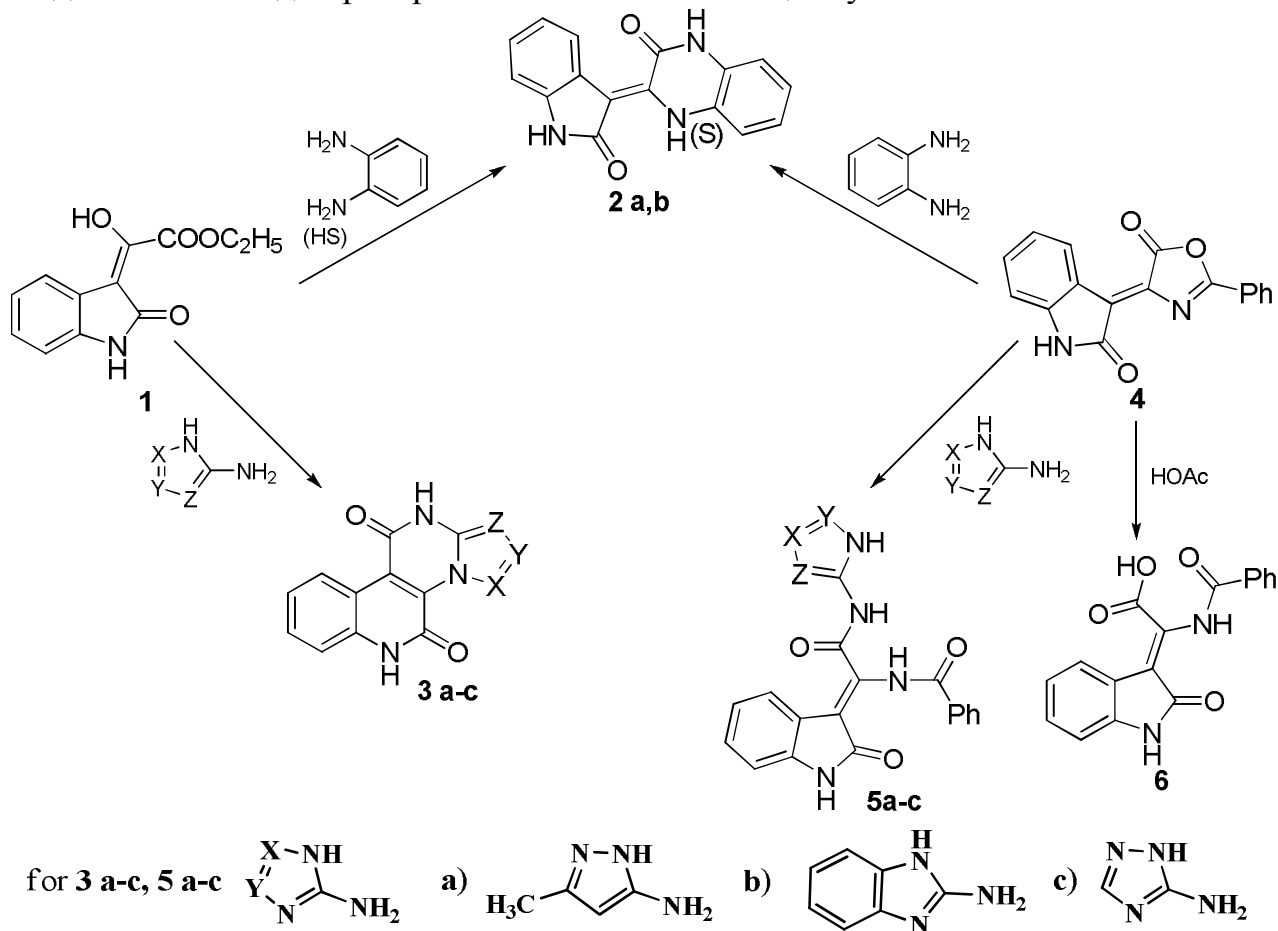
Ilya-Panasenko@mail.ru; boris.v.paponov@univer.kharkov.ua;

ichetovkina_k@mail.ru

В контексті пошуку речовин з антипроліферативною дією були використані похідні 2-оксіндолів, тому що вони мають спільний фрагмент з речовинами, біологічна активність яких доведена відповідними дослідженнями – індирубін-3'-оксимом та сунітінібом.

Досліджуючи реакційні властивості сполуки **1** – (*E*)-етил-2-гідрокси-2-(2-оксоіндолін-3-іліден)ацетату в реакціях з 1,3- та 1,4-бінуклеофілами було показано, що в першому випадку утворюються речовини **2a-b** – (*Z*)-3-(2-оксоіндолін-3-іліден)-3,4-дигідрохіноксалін-2(1*H*)-они [1], а в другому – **3a-c** азоло[5',1',2,3]піримідо[4,5-*c*]хінолін-5,11(6*H*,12*H*)-діони.

Сполука **2a** також може бути синтезована з азлактону **4** в реакції з *o*-фенілендіаміном, тоді як в реакціях з аміноазолами азлактон **4** утворює лише аміді **5a-c** внаслідок розкриття оксазолонного циклу.



Окрім того розкриття оксозалонного циклу відбувається при ацидолізі азлактону **4** оцтовою кислотою. Продуктом цієї реакції є (Z)-2-бензамідо-2-(2-оксоіндолін-3-іліден)оцтова кислота.

Синтезовані сполуки були досліджені на антипроліферативну активність *in vitro*. Встановлено, що сполуки **2a-b** призупиняють проліферацію клітинної культури лімфоми людини Jurkat в мікромольних концентраціях та викликають апоптоз клітин цієї культури в більш високих концентраціях. В той же час сполуки **2a-b** не виявляють токсичної дії до клітин фібробластів людини навіть у мілімолярних концентраціях.

[1] V.V.Bolotov, S.N.Kovalenko, S.V.Kovaleva, and V.I.Stepanenko // Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 40, No. 2, 2004, 211 – 213

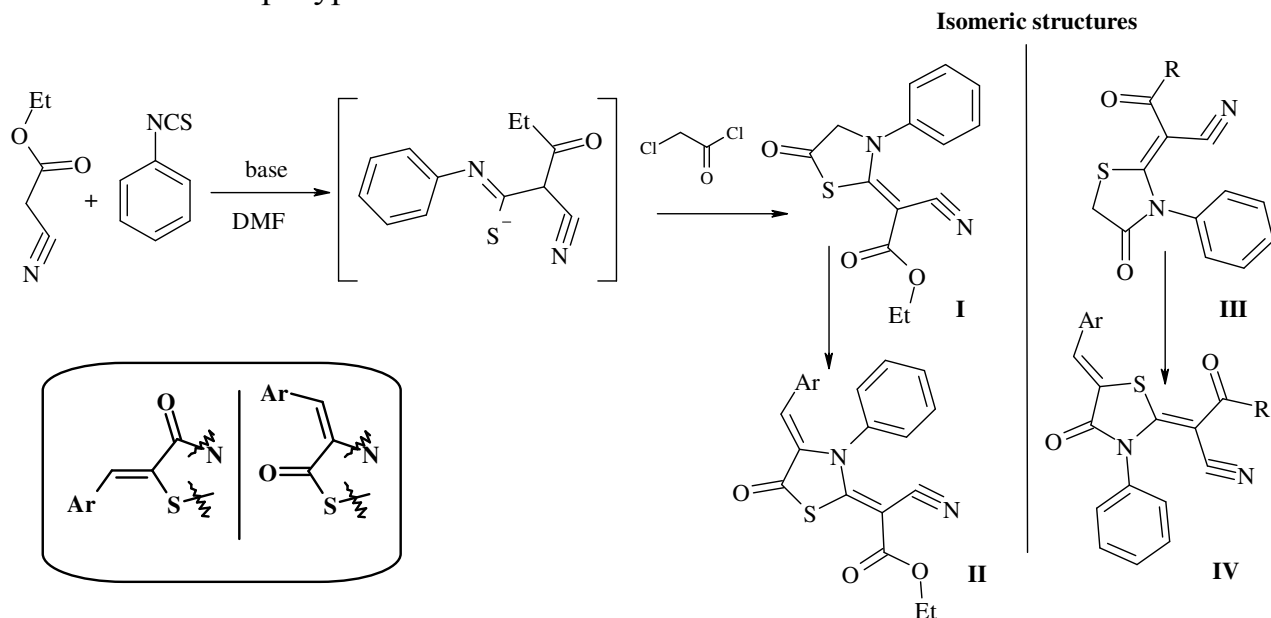
СПРОБА СИНТЕЗУ ТА МОДИФІКАЦІЇ ТІАЗОЛІДИН-5-ОНІВ ЯК ІЗОМЕРНИХ СТРУКТУР БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ТІАЗОЛІДОНІВ-4

Пиріг А.М., Камінський Д.В.

Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького
andriyryh@gmail.com

Використання тіазолідонового скарфолду, як прикладу «привілейованого гетероциклу», в дизайні біологічно активних сполук характеризується значними досягненнями при пошуку інноваційних протипухлинних, протизапальних та протимікробних агентів. Більшість досліджень присвячених даній тематиці охоплюють похідні 4-(ті)оксотіазолідину, включаючи нові синтетичні підходи та перетворення. На сьогодні одним з ефективних підходів пошуку високоактивних малих молекул є використання QSAR методології, для реалізації якої бажаним є набір сполук з незначними хімічними змінами в межах одного ряду. Тому, метою роботи була розробка методів синтезу похідних тіазолідону-5, з врахуванням того, що порівняння біологічної активності ізомерів/ізостерів 4- та 5-тіазолідонового рядів дозволить встановити певні закономірності для раціонального дизайну похідних тіазолідону та споріднених гетероциклічних систем.

Для синтезу похідних 5-тіазолідону (**I**) ми адаптували одностадійний метод, що полягав в реакції фенілізотіоціанату з етиловим естром ціаноцтової кислоти та наступним додаванням хлорацетилхлориду, без виділення проміжного інтермедіату. Реакцію проводили в безводному середовищі при кімнатній температурі.



Враховуючи, що оптимізація положення C5 базового гетероциклу є одним з ефективних методів оптимізації структури похідних 4-тіазолідону ми отримали серію 4-іліденопохідних тіазолідону-5 (**II**) в умовах реакції Кньовенагеля при використанні ароматичних альдегідів. Для встановлення кореляції структура - активність з бази даних кафедри фармацевтичної,

органічної і біоорганічної хімії були відібрані ізомерні структури (III, IV) 4-тіазолідонового ряду. Зазначені 3-феніламіно 2-метиліден-4-тіазолідони отримані в реакції конденсації похідних 3-феніл-2-ціанпропанових кислот та монохлороцтової кислоти з наступною модифікацією в умовах реакції Кньювенегеля. Структуру отриманих сполук підтверджували методами ПМР-спектроскопії та мас-спектрометрії.

Для синтезованих сполук проводиться вивчення протипухлинної активності в рамках *DTP* (NCI, USA).

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОГЕЛІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ХІТОЗАН-ПР-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН ЯК НОСІЇВ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ

Попадюк А.І., Будішевська О.Г., Соломко Н.Ю., Вострес В.Б., Воронов С.А.

Національний університет «Львівська політехніка»

andrijp@gmail.com

Протягом останнього часу проводяться інтенсивні дослідження в області хімії високомолекулярних сполук, спрямовані на створення полімерів та різноманітних колоїдних полімерних систем, які могли би бути використані для транспортування і цілеспрямованої доставки лікарських препаратів (ЛП) до органів і клітин-мішенів, як носії ЛП. Такі системи дозволяють регулювати токсичні властивості ЛП та підтримують необхідний рівень концентрації ЛП протягом тривалого часу, забезпечують ефективну доставку ЛП з коротким терміном дії «in vivo». Одною з таких полімерних систем є гідрогелі, які створюють з використанням синтетичних та модифікованих природних полімерів – поліакриламід, крохмалю, желатини тощо [1,2] які є біо- і гемосумісні, нетоксичні, біодеградабельні. Гідрогелі, які використовують як носії ліків повинні бути ефективними абсорбентами ЛП, а, в певних умовах, десорбувати їх у необхідних кількостях.

Прищепленою кополімеризацією похідного полісахариду хітозану (полі- β -1,4-(2-дезоксид-2-аміно-D-глюкоза) - пероксихітозану та 1-вінілпіролідону одержано гелеутворюючі кополімери хітозан-пр-полівінілпіролідон (Хіт-ПВП) та тривимірні ковалентнозшиті гідрогелі на їх основі (рис.1) [3,4].

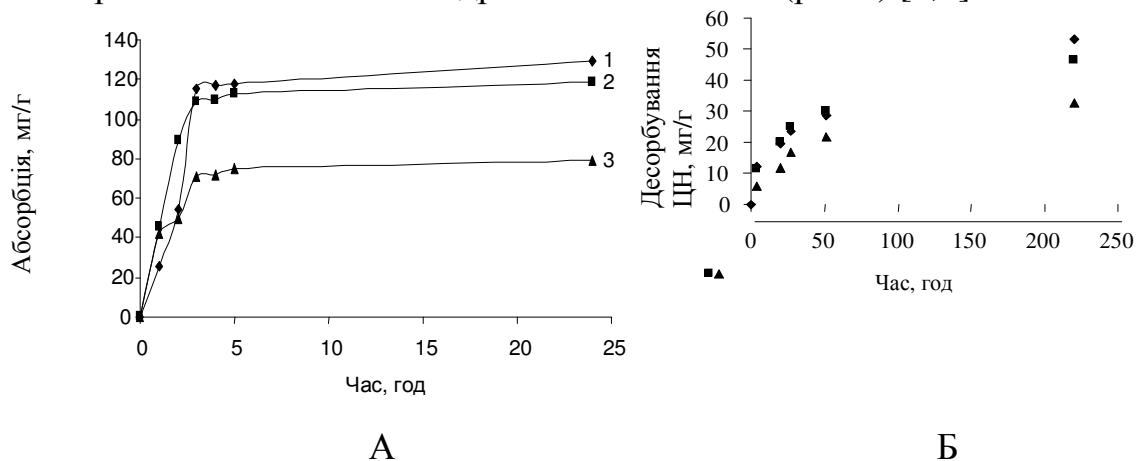


Рис. 1. Часова залежність: (А) - абсорбування натрій цефазоліну ксерогелем Хіт-ПВП з водних розчинів ЦН концентрацією $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 280К, рН 4 та (Б) - десорбування ЦН у воду при 280К, рН 5. Склад ксерогелів: 1 -Хіт (34,1 %) і ПВП (65,9 %); 2. – Хіт (31,3 %) і ПВП (68,7 %); 3. – Хіт (30,1 %) і ПВП (69,9 %).

Очищені та висушені ксерогелі набухають у водному середовищі, при чому ступень рівноважного набухання залежить від структури кополімеру та рН середовища: збільшується у кислому середовищі та зменшується у лужному. При певному значенні рН, а саме, рН 5,5 - 6,5 (рН колапсу) гідрогелі втрачають здатність ефективно набухати.

Здатність гідрогелів на основі Хіт-ПВП абсорбувати низькомолекулярні ЛП і залежність цього процесу від будови абсорбата розглянуто на прикладах ЛП натрій цефазоліну (ЦН) та основних барвників малахітового зеленого (МЗ) та родаміну Ж (РЖ). У водних розчинах ЦН ксерогелі набухають з одночасною абсорбцією ЦН в об'ємі гідрогелю (рис.1). Встановлено, що рівноважне набухання зразка ксерогелю у воді більше, ніж у водному розчині ЦН при однакових рН.

Експериментально встановлено також, що величина абсорбування МЗ та РЖ ксерогелями ідентичного складу на порядки менше, ніж ЦН (табл. 1). Показано, що десорбування ЦН, МЗ та РЖ з гідрогелів у водне середовище відбувається повільно протягом певного часу (рис.1). Кількість десорбованих ЦН та РЖ складає 40 % від сорбованого.

Табл.1. Склад ксерогелів Хіт-ПВП та абсорбування (v_p) ЦН, МЗ, РЖ*

Склад кополімеру Хіт-ПВП, % мас		v_p РЖ·10 ³ , г/г	v_p МЗ·10 ³ , г/г	v_p ЦН·10 ³ , г/г
Хіт	ПВП			
34	66	10	0,6	129,0

* - абсорбування РЖ, МЗ та ЦН проводили протягом 24 годин

Разом з тим, величина абсорбування ЦН, молекула якого містить кислотну карбоксилатну групу та електрофільні карбонільні на порядки більша, ніж МЗ та РЖ (табл. 1), які є основними барвниками. Це вказує на те, що дифузія ЦН в об'єм гідрогелю Хіт-ПВП супроводжується фізичною взаємодією кислотних та електрофільних груп з основними фрагментами матриці гідрогелю, а саме – аміногрупами Хіт. Очевидно, що одержані гідрогелі можуть бути ефективними носіями ліків, які містять кислоти та електрофільні групи.

[1] Лопатин В.В., Аскадский А.А. Полиакриламидные гидрогели в медицине. – М.: Научный Мир. – 2004. – 264 с.

[2] Формування гідрогелей прищеплених до полімерної поверхні для біомедичних застосувань / І.Т. Тарнавчик, В.Я. Самарик, А.С. Воронов та ін. // Доповіді НАН України. - 2008. - № 8. - С.105-120.

[3] Nadiya Solomko, Olga Budishevskya, Stanislav Voronov Peroxide chitosan derivatives and their application // Chemistry & Chemical Technology.-Lviv Polytechnic National University, 2007.-Vol.1, N 4.-P. 13-17.

[4] Патент України UA (19), № 90987 (11), (51) МПК (2009), C08B 1/00. Бюл. № 11, 2010 р. Спосіб одержання рН-залежних гідрогелів на основі кополімерів хітозану, закріплених на поверхні бавовняної тканини. Будішевська О.Г., Соломко Н.Ю., Попадюк А.І., Воронов А.С., Когут А.М., Воронов С.А. Національний університет “Львівська політехніка”.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-(2,4-ДИНИТРОФЕНИЛ)-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНА С РОДАНИДОМ КАЛИЯ

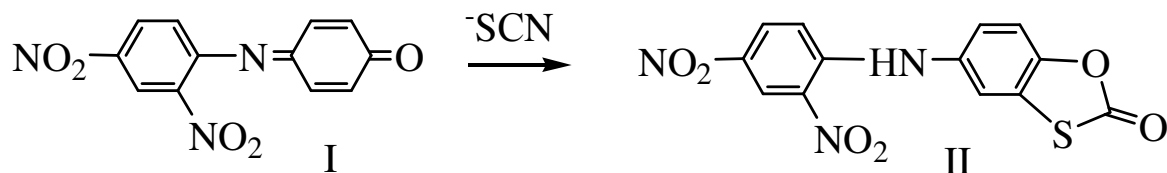
*Романьков Д.А.¹, Авдеенко А.П.¹, Коновалова С.А.¹,
Паламарчук Г.В.², Шишкин О.В.²*

¹ Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск

² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков
chimist@dgma.donetsk.ua

Согласно литературным данным роданирование незамещенных и алкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-, N-ароил- и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов происходит атомом серы в *орто*-положение к карбонильному атому углерода с дальнейшей циклизацией продуктов присоединения в N-замещенные 5-амино-1,3-бензоксатиол-2-оны. Однако, роданирование N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимина, имеющего наименее акцепторный заместитель у атома азота и наиболее низкий окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) приводит к образованию 5-(4-метилфенил)амино-1,3-бензоксазол-2-тиона и протекает через стадию присоединения роданид-аниона атомом азота в *орто*-положение к карбонильному атому углерода хинонимина.

В настоящей работе исследовано роданирование N-(2,4-динитрофенил)-1,4-бензохинонмоноимина (I), занимающего промежуточное положение по значениям ОВП среди указанных выше хинониминов.



Согласно полученным данным роданирование N-(2,4-динитрофенил)-1,4-бензохинонмоноимина (I) приводит к образованию N-(2,4-динитрофенил)-5-амино-1,3-бензоксатиол-2-она (II). Состав и строение полученного соединения (II) подтверждены данными элементного анализа, ЯМР ¹H спектроскопии и РСА.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что изменение электрофильности хинонимина приводит к изменениям в механизме присоединения роданид-аниона. Увеличение электрофильности путём введения электроноакцепторных заместителей в арильный фрагмент хинонимина, вероятно, приводит к переходу от орбитального контроля реакции нуклеофильного присоединения роданид-аниона к зарядовому, и, как следствие, способствует присоединению роданид-аниона более сильным нуклеофильным центром – атомом серы.

НОВІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЬВМІСНІ ОЛІГОМЕРНІ НОСІЇ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

*Рябцева А.О.¹, Остапчук Ю.В.², Мітіна Н.Є.¹,
Бойко Н.М.², Стойка Р.С.², Заїченко О.С.¹*

¹ Національний університет "Львівська політехніка"

² Інститут біології клітини НАН України
a.riabtseva@gmail.com

Одним із сучасних напрямків розробки транспортних форм з контрольованим виділенням ліків є створення систем, які здатні у відповідності з вимогами внутрішнього середовища організму забезпечувати тривале рівномірне постачання лікарського засобу в орган-мішень. Метою представленої роботи є розробка прогнозованого синтезу нових біологічно толерантних олігомерних носіїв і нанорозмірних систем доставки антимікробних препаратів. Новизна запропонованого підходу полягає в контрольованому синтезі бінарних кополімерів, що поєднують у своїй структурі пероксидні групи, здатні до утворення вільних радикалів у заданому температурному діапазоні, і епоксидні групи, які забезпечують взаємодію зі спиртами, амінами та іншими сполуками, що містять рухливий атом водню, в тому числі, продуктами природного походження.

Вивчено закономірності бінарної радикальної кополімеризації, макро і мікроструктуру, молекулярно-масові характеристики, хімічні і колоїдно-хімічні властивості олігомерів.

На основі синтезованих кополімерів шляхом взаємодії епоксидовмісних бічних фрагментів олігомерів різного складу та мікроструктури з поліетиленгліколем (ПЕГ) було отримано нові водорозчинні поверхнево-активні олігоперокси. Вони характеризуються важливими для носіїв властивостями: кращою проникністю через клітинну мембрану та низькою токсичністю.

Отримано та досліджено нанорозмірні водні системи кон'югатів ПЕГ - вмісних олігомерних носіїв з лікарським препаратом антимікробної активності - левоміцетином. Нові носії та кон'югати на їхній основі досліджені методами світлорозсіювання, ІЧ- та УФ - спектроскопії, елементного аналізу, реології та вимірювання поверхневого натягу.

Результати біологічних досліджень свідчать про те, що левоміцетин, іммобілізований на носії, проявляв високу антимікробну дію щодо мікроорганізмів, які були резистентні до дії вільного левоміцетину.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-АРИЛСУЛЬФИНИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ С АРИЛСУЛЬФИНАТАМИ НАТРИЯ

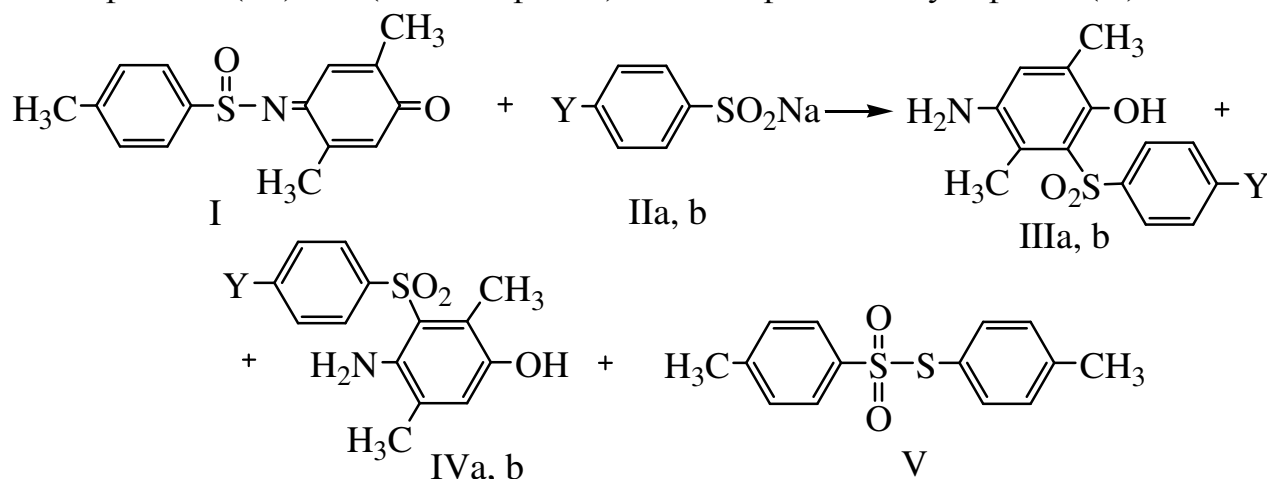
Санталова А.А., Авдеенко А.П., Коновалова С.А.

Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск
chimist@digma.donetsk.ua

Реакция N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия является одной из наиболее изученных. В зависимости от строения исходного хинонимина реакция может протекать по направлениям 1,4-, 6,1-, 1,6- и 6,3-присоединение. Ранее установлено, что существенное влияние на ход реакции хинониминиров с арилсульфинатами натрия оказывают алкильные заместители в хиноидном ядре [1–4]. Реакции N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминиров, имеющих свободное положение 2 и/или 6 хиноидного ядра, с арилсульфинатами натрия протекают, как правило, региоспецифично с образованием продуктов 1,4-присоединения [2–4]. Только в некоторых случаях образуются продукты 1,6- и 6,1-присоединения [4]. В случае N-арилсульфонил-2,6-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминиров основными являются продукты 6,1-присоединения [4].

Ранее синтезированы новые N-арилсульфинил-1,4-бензохинонмоноимины [5], реакционная способность которых не исследовалась.

В настоящей работе исследовано взаимодействие N-(4-метилфенил)сульфинил-2,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (I) с арилсульфинатами натрия (II). Реакцию проводили в уксусной кислоте без нагревания с соотношением реагентов 1:2. В результате выделены 2,5-диметил-6-арилсульфонил-4-аминофенолы (III), 2,5-диметил-3-арилсульфонил-4-аминофенолы (IV) и S-(n-метилфенил)-n-метилфенилтиосульфат (V).



II, III, IV = CH₃ (a), CH₃O (b).

Состав и строение полученных соединений (IIIa, b, IVa, b, V) доказано данными элементного анализа и спектров ЯМР ¹H. В спектрах ЯМР ¹H полученных соединений сигналы протонов аминофенольного ядра H³ (IIIa, b) и

H^{δ} (IVa, b) проявляються в виде синглетов с хим. сдвигом δ 6,84 м.д. и 7,46 м.д., соответственно. Аминофенолы (IIIa, b) идентичны образцам, полученным встречным синтезом – взаимодействием N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфиновыми кислотами с последующим кислотным гидролизом.

На основании строения продуктов реакции можно сделать вывод, что реакция N-(4-метилфенил)сульфинил-2,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (I) с арилсульфинатами натрия (IIa, b) протекает по двум направлениям. Соединения (IIIa, b) образуются по схеме 1,4-присоединение, а соединения (IVa, b) – по схеме 6,3-присоединения с одновременным разрывом связи S–N в обоих случаях.

S-*n*-Метил-*n*-метилфенилтиосульфонат (V) образуется, очевидно, в результате взаимодействия остатка хинонимина (I) ArS с тозилсульфиновой группой. Строение соединения (V) идентично по спектру ЯМР 1H заведомо известному образцу.

[1] Ничволода В.М., Бурмистров К.С., Марков В.И. *ЖОрХ*. **1985**, 21, 1069; Ничволода В.М., Алаев Ю.Н., Лукьяненко Л.В., Марков В.И., Бурмистров К.С. *ЖОрХ*. **1986**, 22, 1111.

[2] Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Романьков Д.А., Марченко И.Л. *Вопр. хим. и хим. технол.* **2009**, (1), 14.

[3] Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Романьков Д.А., Лудченко О.Н., Марченко И.Л. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 395.

[4] Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Романьков Д.А., Бурмистров К.С., Ничволода В.М., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И., Паламарчук Г.В. *ЖОрХ*. **2009**, 45, 55.

[5] Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Санталова А.А. *ЖОрХ*. **2008**, 44, 240.

ТАУТОМЕРИЯ/МЕЗОМЕРИЯ ТРИАЦЕТИЛФЛОРОГЛЮЦИНА: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ ИЗОМЕРНЫХ ФОРМ

*Сердюк И.Э.¹, Рошаль А.Д.¹, Вера М.²,
Совински П.³, Задыкович Б.², Блажеевский Е.²*

¹ НИИ химии при ХНУ им. В.Н.Каразина

² Химический ф-т, Гданьский университет, г. Гданьск, Польша

³ Химический ф-т, Гданьский технологический университет,
г. Гданьск, Польша
kaskadzzz@rambler.ru

Флороглюцин и его различные производные широко распространены среди природных веществ, в том числе и биологически активных. Кроме того, ацетильные производные флороглюцина являются прекурсорами в синтезе различных флавоноидов. Настоящая работа посвящена вопросу таутомеризации триацетофлороглюцина (1,1',1''-(2,4,6-тригидроксифенил-1,3,5-триил) триэтанона – ТТТ).

Возможность таутомеризации ТТТ обусловлена наличием ацетильного, гидроксильного и бензольного фрагментов в молекуле. Наиболее вероятные таутомерные формы представлены на рис. 1.

Установление преобладающей формы было проведено с использованием как экспериментальных, так и теоретических методов.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в кристаллическом состоянии ТТТ существует только в одной форме – *a*, имеющей прочные внутримолекулярные водородные связи.

В спектрах H^1 и C^{13} ЯМР в дейтерохлороформе и $DMSO-d_6$ были обнаружены сигналы метильной и гидроксильной групп. Методом двумерной ЯМР спектроскопии gHMBC высокого разрешения было показано, что в растворах, вне зависимости от их полярности, присутствует исключительно форма *a*, а содержание других изомерных форм, если таковые образуются, не превышают 0,01 мольн. %.

Данные заключения подтверждаются результатами электронной и ИК спектроскопии.

Квантово-химические расчеты (метод MP2, базис cc-pVDZ) в вакууме, метанольной и водной средах (в приближении PCM) хорошо согласуются с экспериментальными данными. Показано, что второй по устойчивости таутомерной формой является форма *e*, мольная доля которой, согласно расчетам, может достигать в полярной среде 2,5%. Энтальпия образования внутримолекулярной водородной связи в изомере *a* составляет приблизительно 18.5 ккал/моль независимо от параметров окружения.

Принимая во внимание абсолютное преобладание во всех средах формы *a*, можно предположить, что химические свойства ТТТ будут сильно отличаться от свойств других ацетилбензолов, в связи с отсутствием изомерной енольной формы. Экспериментально было доказано, что ТТТ не вступает в

реакции, проходящие через стадию енолизации, характерные для ацетилбензолов.

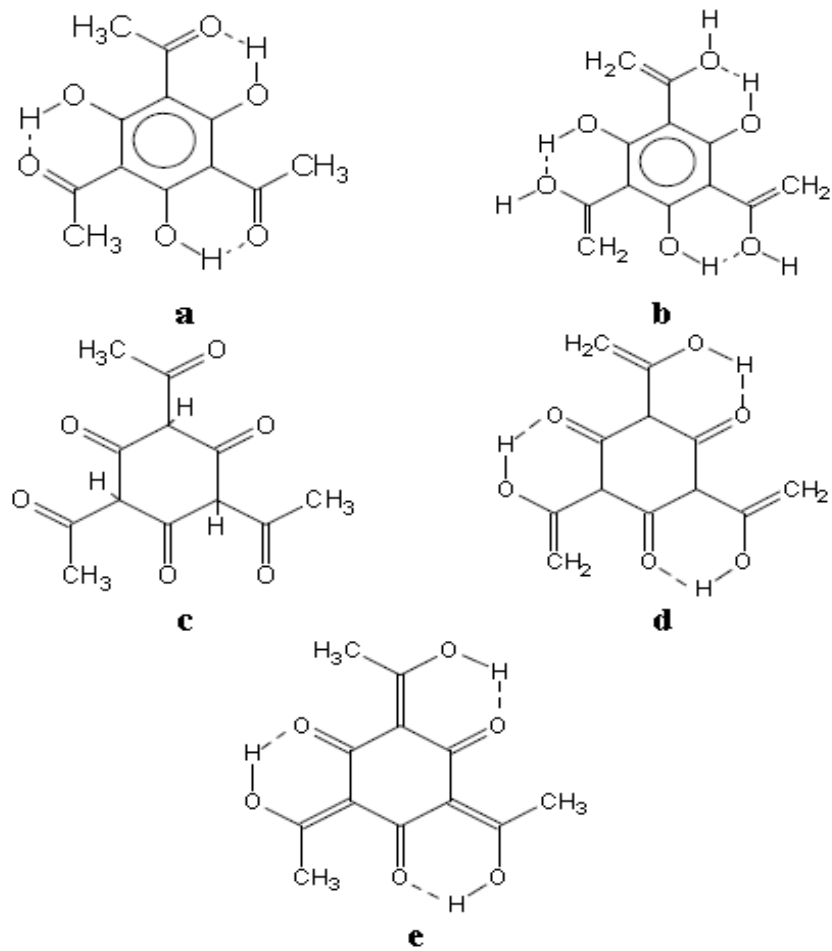


Рис. 1. Таутомерные формы ТТТ

СИНТЕЗ НОВИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ ПЕРЕМИКАЧІВ-ДІФУРИЛЕТЕНІВ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТРУКТУРНИХ ЗМІН НА ЇХ ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Сисоев Д. О.^{1,2}, Грот У.¹, Воловенко Ю. М.²

¹ Konstanz University, SFB 767, FB Chemie

² Київський національний університет ім. Т. Шевченка
dima_sysoev@ukr.net

Фотохромні перемикачі на основі діарилетенів привертають все більше уваги протягом останніх десяти років завдяки можливості їх використання для збереження інформації, фотоініціації процесів у живих клітинах, створення фоточутливих плівок тощо. Тому виникає необхідність чіткого розуміння фотохімічних процесів у таких молекулах та можливості цілеспрямованого впливу на певні їх фізичні властивості за допомогою структурних модифікацій.

Метою даної роботи є теоретичне та практичне визначення впливу структурних змін безпосередньо у перемикаючому фрагменті та у пі-супряжених з ним замісниках – похідних піридину, бензтіазолу, бензімідазолу, бензоксазолу, хіноліну, нафтоксазолу, хіноксаліну та піримідину в якості замісника Het - на відносну швидкість та повноту перемикання двадцяти нових похідних бісфурилетенів. "Закрита" форма (на малюнку праворуч), на відміну від "відкритого" ізомеру, лежить майже у площині і пі-супряжена із замісниками; проводить електричний струм на порядки краще; інтенсивно забарвлена. Саме можливість зворотнього "перемикання" між цими властивостями і зумовлює практичний інтерес до фотоперемикачів.

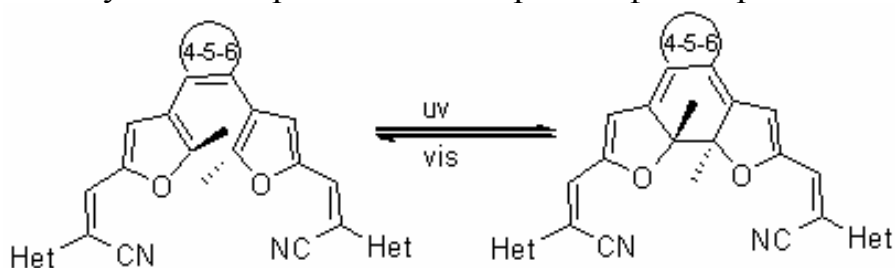


Рис. 2. Загальний вигляд реакції фотоперемикання діарилетену

[1] M. Irie, Chem. Rev., 2000, 1685-1716.

[2] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Photochromism: Molecules and Systems, Elsevier, Amsterdam, 1990.

СИНТЕЗ 1,2,3,5-ТЕТРАГІДРОІМІДАЗО[1,2-а]ПІРИДИН-5-ОНІВ ТА 1,3,4,6-ТЕТРАГІДРО-2Н-ПІРИДО[1,2-а]ПРИМІДИН-6-ОНІВ НА ОСНОВІ ЦИКЛІЧНИХ ЄН-1,1-ДІАМІНІВ

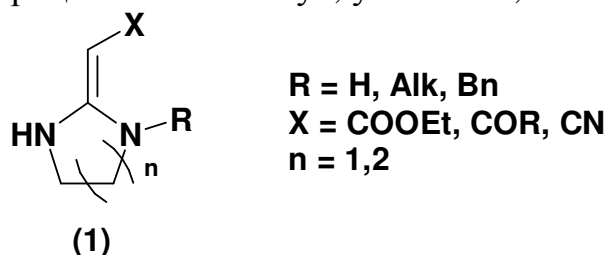
Сірий Д.Ю.¹, Левченко В.А.², Сілін О.В.², Коваленко С.М.²

¹Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

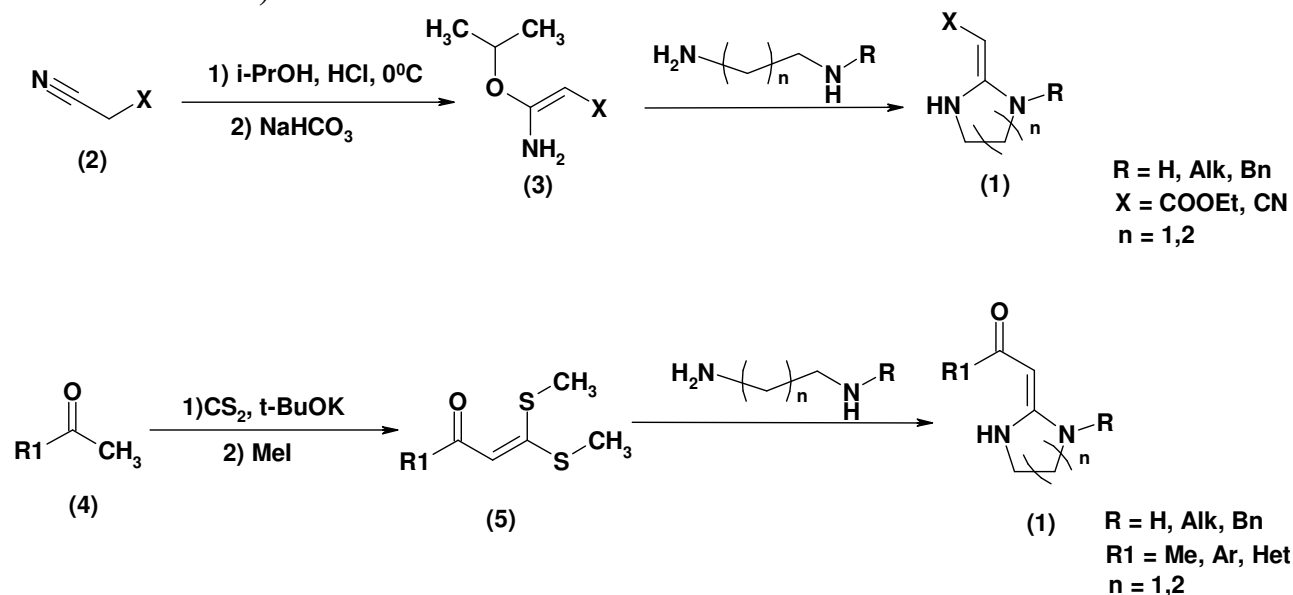
²Національний фармацевтичний університет

dmitriysiriy@mail.ru

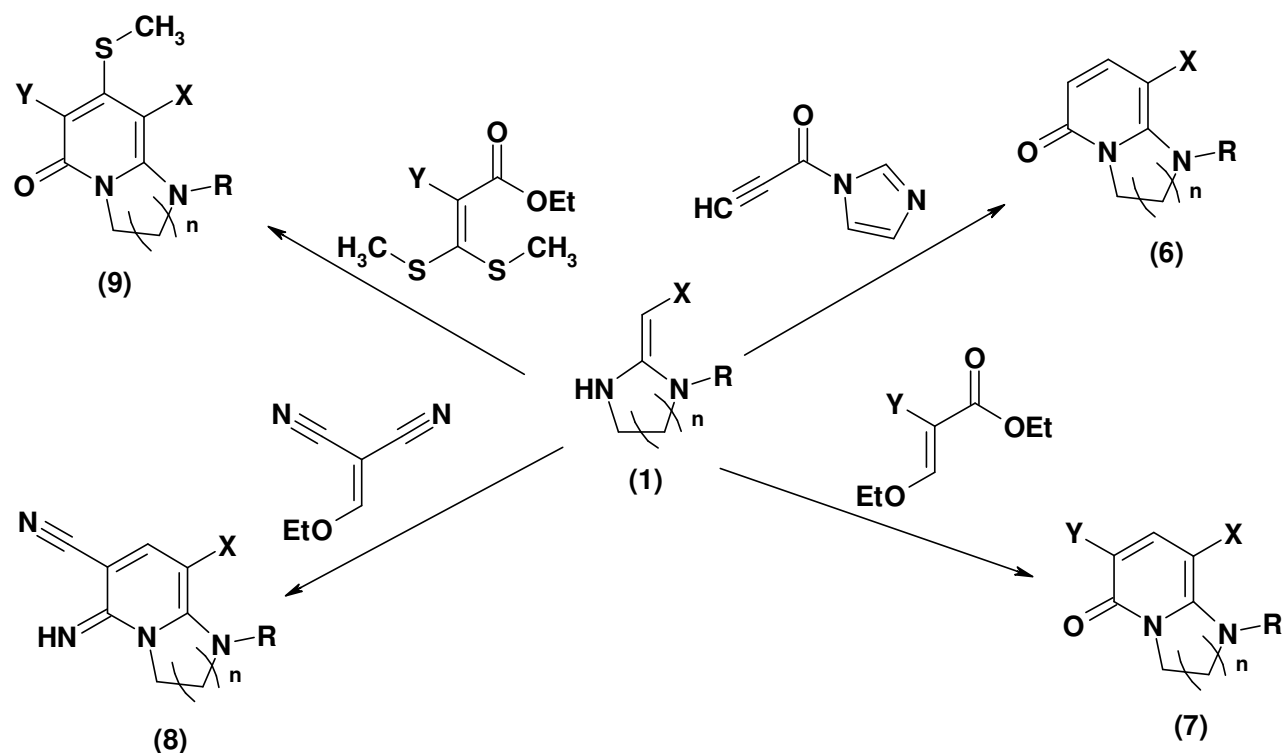
Хімія енамінів є широко вивченою та дослідженою галуззю. Зокрема, 1,1-ендіаміни (1) привертають увагу дослідників як важливі напівпродукти у синтезі багатьох гетероциклічних сполук, у якості N,C-бінуклеофілів [1, 2].



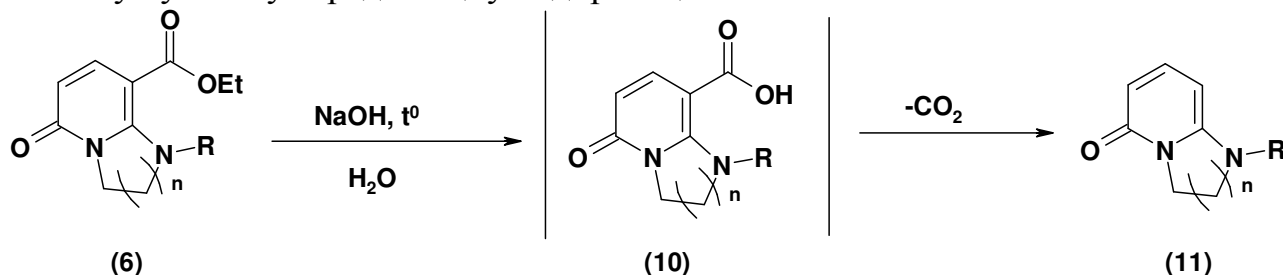
Вихідні єн-1,1-діаміни були одержані нами з доступних речовин – ціанооцтового естеру (через імідат 3), або метилкетонів (через біс-(алкілтіо)-кеталі кетенів 5).



Метою нашої роботи стало дослідження реакцій конденсації циклічних єн-1,1-діамінів з різними диелектрофілами, які дозволяють одержати біциклічні сполуки, що містять у своєму складі ароматичне ядро 6-амінопіридин-2-она, анельоване з аліфатичним тетрагідроімідазоліним, або гексагідропіримідиновим кільцем. Перевагою методів, досліджених у нашій роботі є те, що вони можуть бути гнучкими і дозволяють у широких межах варіювати природу та положення замісників у ароматичному циклі, зокрема, таких груп, як COR, COOR та CN.



При спробі омилення естерів (6; X = COOEt; n = 1,2; R = H, Alk, Bn) одержані кислоти (10), як правило, виявлялись занадто нестабільними і декарбоксилювались при слабкому підкисленні реакційної суміші, а деякі з них навіть у лужному середовищі у ході реакції омилення.



Продукти декарбоксилювання (11), як правило, можна було виділити з достатньо високим виходом.

Будову продуктів було підтверджено за допомогою спектрів ЯМР ^1H та ІЧ-спектрів.

[1] R. Jones, P. Patel, Simon C Hirst and M. J. Smallridge *Tetrahedron* **1998**, Vol 54, pp. 6191 – 6200

[2] Mei-Xin Zhao, Mei-Xiang Wang and Zhi-Tang Huang *Tetrahedron* **2002**, Vol 58, pp. 1309 – 1316

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ D₃-ТРИСГОМОКУБАНОВОГО РЯДА

Соловьян А.А., Капран Л.А., Гайдай А.В., Левандовский И.А.

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

solovyanxo71@rambler.ru

Производные каркасных соединений с жестко фиксированными положениями различных заместителей широко используются в качестве модельных соединений при изучении возможности селективного воздействия на различные сайты рецепторов, а также при получении лигандов высокоэффективных катализаторов. Одним из таких каркасов является D₃-трисгомокубан, который является стабилномером среди пентациклоундеканов.

Исходным веществом для получения дипроизводных D₃-трисгомокубана является дикетон Куксона **1**, при восстановлении которого алюмогидридом лития был получен диол **2**. При взаимодействии последнего с галогенводородными кислотами были получены галогенспирты **3**, которые окисляются реактивом Джонса в ацетоне до смеси эндо-, экзо-изомеров галогенкетонов **4** с выходом 90%. Следует отметить, что смесь кетонов удалось разделить методом дробной перекристаллизации. После галогенкетоны были превращены в эпоксиды **5**, при взаимодействии которых с эфиром трифтористого бора были получены соответствующие альдегиды **6**. Без последующего разделения альдегиды **6** окислялись в кислоты **7**. Смесь изомеров кислот была также разделена методом дробной кристаллизации.

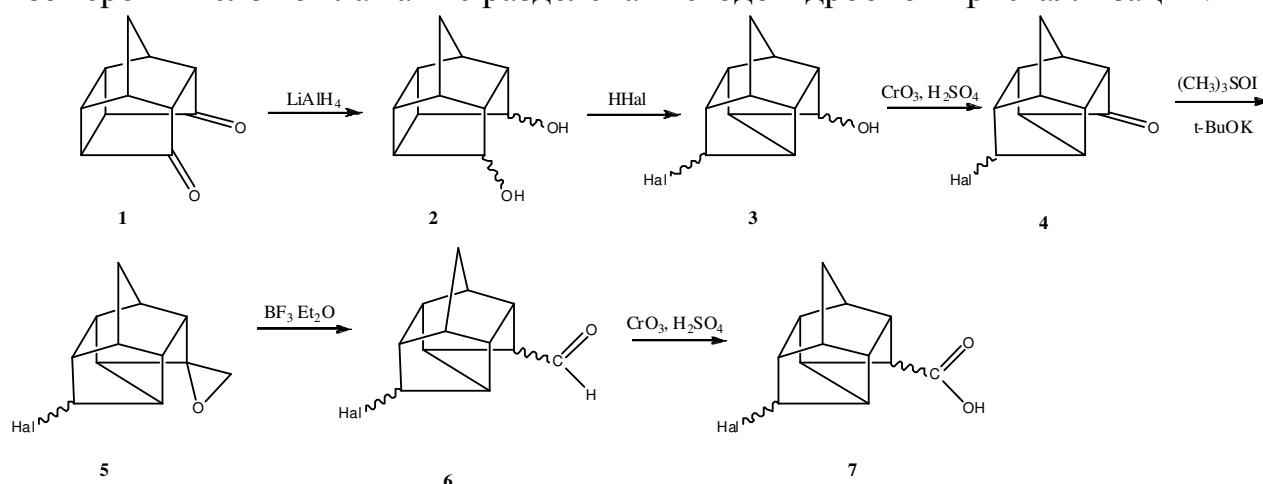


Рис.1. Схема получения дизамещенных производных
D₃-трисгомокубанового ряда

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНАЗОЛИНА НА ОСНОВЕ 3,4-ДИГИДРОПИРИМИДИНОВ

Старченко О.И., Белобородов Д.А., Колосов М.А., Кулык О.Г., Орлов В.Д.

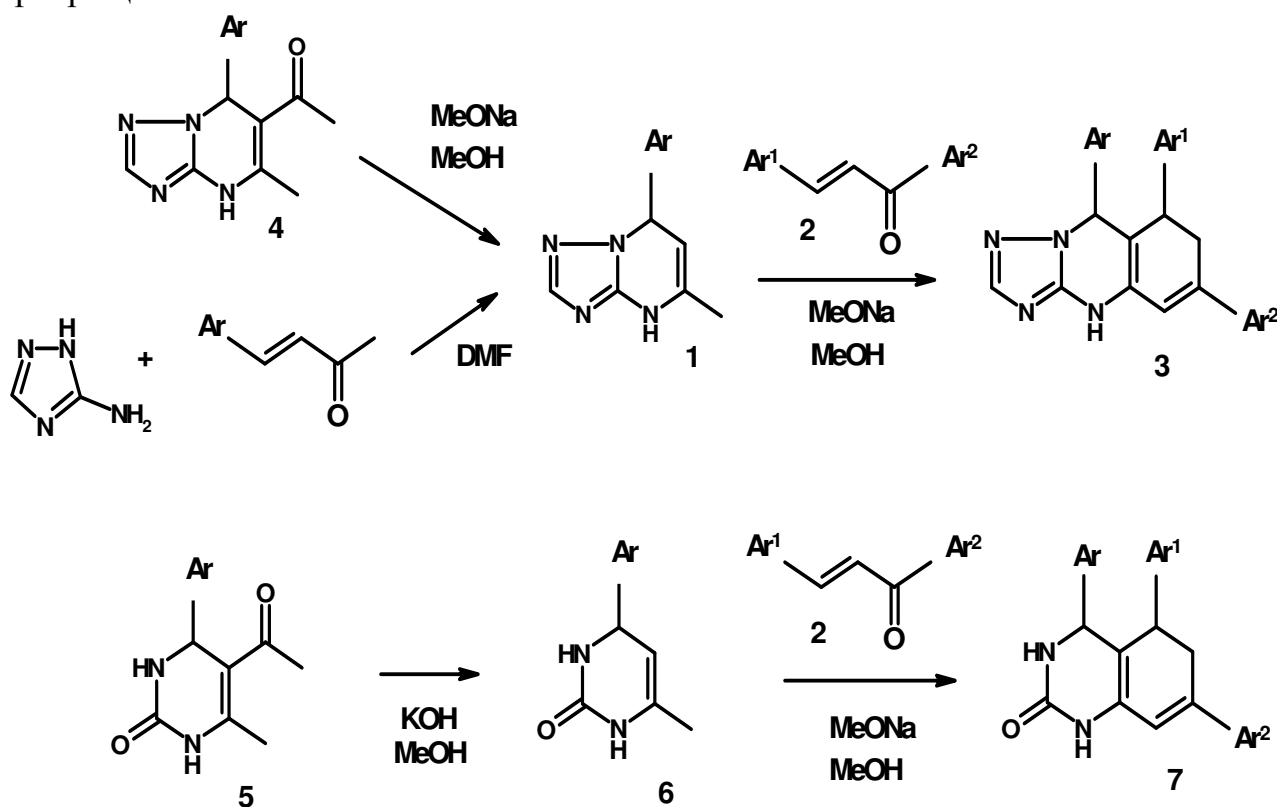
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

stkseniya@mail.ru

Взаимодействие изопропениламинов с енонами представляет собой универсальный метод для создания шестичленных карбо- и гетероциклических систем.

Мы обратили внимание на взаимодействие дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидинов **1**, которые вступают в реакцию как 1,3-С,С-бинуклеофилы, с енонами **2** [1]. Это взаимодействие приводит к образованию производных хиनाзолина **3**. Поскольку подобная реакция является достаточно удобной для построения различных типов гетероциклических систем, мы исследовали взаимодействие с енонами сходных соединений типа **6**.

Перспективными методами получения циклических енаминов, соединений **1** и **6**, является деацилирование соединений типа **4** и **5** соответственно. Конечно, основным путем синтеза соединений **1** служит реакция конденсации 3-амино-1,2,4-триазола и арилиденацетонов, а их получение путем деацилирования является исключительно модельной реакцией. В то же время, синтез продуктов **6** подобным способом является наиболее приемлемым, и мы подробно остановились на изучении данного превращения.



Мы показали, что, как и азолазины **1**, производные дигидропиримидина **6** в реакциях с халконами также дают производные хинолина **7**, причем, что не всегда характерно для частично гидрированных соединений, они весьма устойчивы на воздухе, в растворе и при хранении.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ПМР- и масс-спектрометрии.

[1] V.V.Lipson, I.V.Ignatenko, S.M.Desenko, S.V.Shishkina, O.V.Shishkin, S.A.Komykhov, N.V.Logvinenko, V.D.Orlov, H.Meier. Reactions of 4,7-Dihydro-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidines with α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds. *J. Heterocycl. Chem.*, **2003**, 40, 1081–1086.

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Степаненко А.Д., Манжос Ю.В.

Донецкий национальный технический университет

POLINLORVINIL@ya.ru

По данным статистики Украина занимает второе место в Европе по использованию взрывчатых веществ (ВВ), при этом большой объём взрывных работ в Украине (и других странах СНГ) проводится с использованием тротила и тротилосодержащих ВВ. Однако лишь небольшому количеству специалистов известно, что применение тротила в промышленных целях запрещено практически во всем мире (кроме стран СНГ). Тротил относится к высокоопасным веществам, так как имеет способность попадать в организм через кожу, вызывать заболевания печени, катаракту и онкологические заболевания, тротил также является мутагеном. Продукты взрыва тротила содержат большое количество токсичных газов. Эти и многие другие факторы послужили толчком к иницированию вопроса о замене тротила взрывчатыми веществами свободными от перечисленных недостатков.

Одной из перспективных альтернатив тротилосодержащим ВВ могут стать эмульсионные взрывчатые вещества (ЭВВ) [1]. Основным компонентом эмульсионных взрывчатых веществ является эмульсия – пересыщенный водный раствор окислителя диспергированный в жидкой горючей фазе с небольшим количеством эмульгатора.

Способность взрываться у эмульсии появляется при введении в нее небольших количеств сенсibilизатора – микроскопических газовых включений (диаметр газовых пузырьков 5-80 мкм). Эти газовые полости, сформированные в матрице эмульсии являются центрами детонации ЭВВ. В разработанных эмульсионных составах, для обеспечения необходимой чувствительности, газовые включения вводятся различными способами:

– физическая сенсibilизация это добавка 0,4-3% полых стеклянных или пластиковых микросфер, пористой аммиачной селитры и т.д.

– химическая сенсibilизация это введение веществ, у которых в результате химической реакции выделяются газообразные продукты (нитрит натрия, перекись водорода и др.)

Одной из наиболее предпочтительных разновидностей сенсibilизатора являются полые сферические частицы – микросферы с требуемыми качественными показателями.

Отечественные микросферы производятся в недостаточном количестве и их качество не в полной мере обеспечивают необходимые взрывчатые характеристики ВВ, а в патронированных ЭВВ отечественные микросферы вообще не применимы. С другой стороны импортные микросферы, производимые в достаточных объемах и имеющие хорошие качественные показатели - неприемлемо дороги (11 тыс. долларов США за 1 тонну)[2].

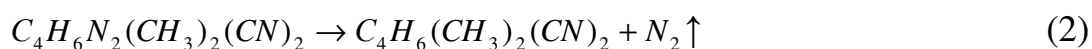
Малоизученным направлением в сенсibilизации ЭВВ является введение в их состав химических газообразователей (порофоров), которые выделяют

газы в результате термического разложения.. Свойства некоторых порофоров приведены в таблице 1.

Таблица. 1. Свойства некоторых органических порообразователей

Порообразователь	Внешний вид	Газовое число	Температура разложения	Специфические особенности
Диамид азодикарбонной кислоты	Мелкокристаллический порошок желто-оранжевого цвета	200 – 250	170 – 180	Температура разложения может быть снижена добавками мочевины, глицерина, триэаноламина.
Терефталазид	Кристаллический порошок светло-желтого цвета	207	85-112	Ускоряет полимеризацию
Смесь мочевины и биурета	Кристаллический порошок белого цвета	275	100-140	–
2,2-Азо-бис-(изобутиронитрил)	Мелкокристаллический порошок голубоватого цвета	130 – 150	90 – 100	Иницирует полимеризацию винилхлорида

Исходя из температуры разложения для сенсibilизации ЭВВ подходят терефталазид, 2,2-Азо-бис-(изобутиронитрил) смесь мочевины с биуретом. Эти вещества разлагаются по следующим закономерностям соответственно:



Порофторы применяются для вспенивания полимеров [3] и их воздействие на ЭВВ, как сенсibilизатора, практически не изучено. Кроме того, не исследовалось химическое взаимодействие различных порофторов и компонентов ЭВВ.

Исходя из изложенного планируется изучение влияния этих веществ на различные ЭВВ и их взрывчатые характеристики.

[1] <http://www.companion.ua/Articles/Content/?Id=3512>

[2] <http://www.innovbusiness.ru/projects/view.asp?r=232>

[3] Каргин В.А. Энциклопедия полимеров Т. 3. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – 1152 с.

СИНТЕЗ ТА ПРОТИПУХЛИННА АКТИВНІСТЬ НОВИХ НЕКОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ З 1,3-ДИГІДРОІНДОЛЬНИМ ТА ДІАЗОЛЬНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

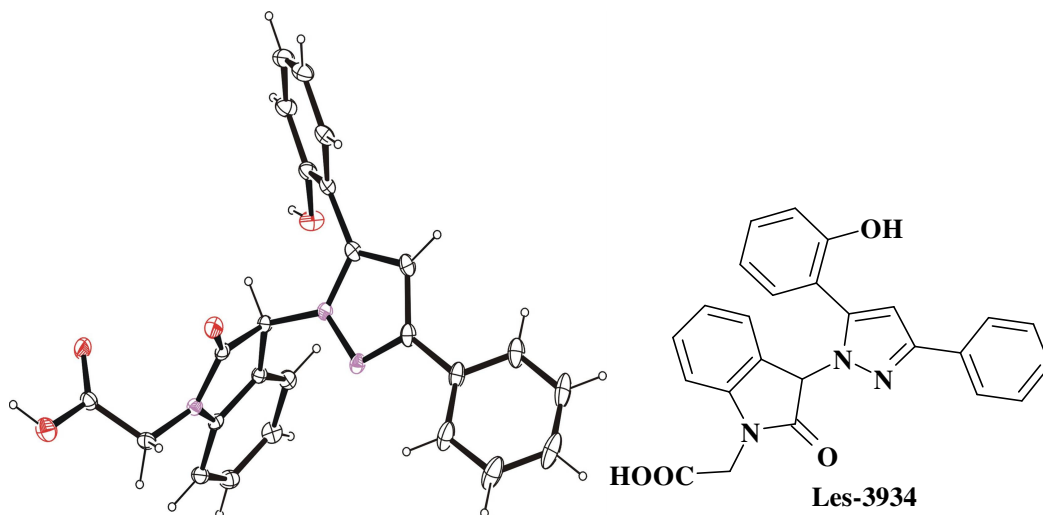
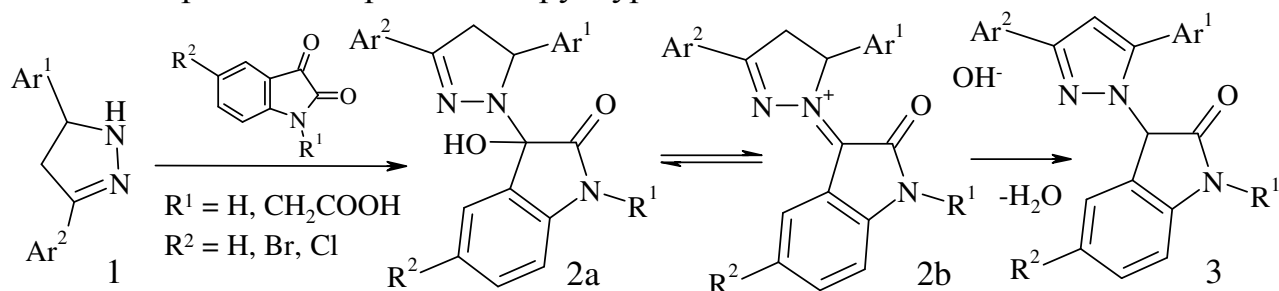
Степаненко І. О., Гаврилюк Д. Я.

Львівський національний медичний університет ім. Д. Галицького

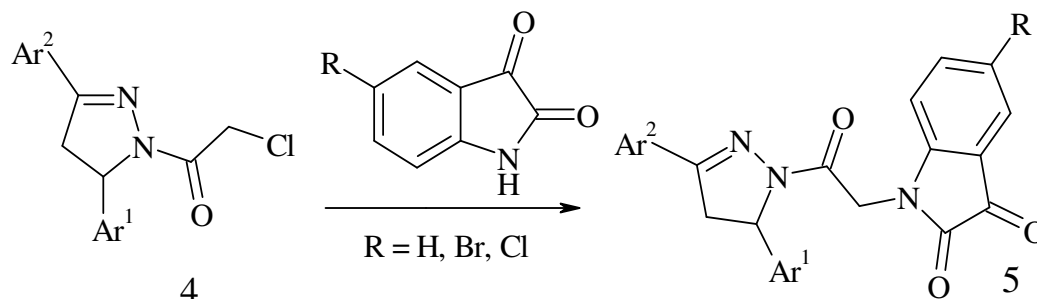
darthigius@gmail.com

Один із ефективних та часто вживаних напрямків пошуку нових високоактивних сполук в сучасній медичній ґрунтується на використанні «гібрид-фармакофорного» підходу (pharmacophore hybrid approach). Зазначений підхід передбачає поєднання в одній молекулі різних фармакофорних гетероциклів з однаковою біологічною активністю, котрі володіють афінитетом до різних біомішеней. Таке поєднання часто дозволяє досягти потенціювання дії (синергічного ефекту). Попередні дослідження, проведені на кафедрі фармацевтичної, органічної та біоорганічної хімії дозволили ідентифікувати високий протипухлинний потенціал 4-тіазолідонів, поєднаних з піразоліновими чи бентіазольними циклами. Ґрунтуючись на досвіді попередніх досліджень, ми здійснили синтез неконденсованих систем з піразольним та ізатиновим фрагментами як потенційних протипухлинних агентів.

Вихідними реагентами ми обрали 3,5-діарил-4,5-дигідро-1Н-піразоли **1**, одержані за відомим методиками. Встановлено, що при взаємодії останніх з ізатином та його похідними відбувається внутрішньомолекулярна окисно-відновна реакція з утворенням нових 3-(3,5-діарилпіразол-1-іл)-1,3-дигідроіндол-2-онів **3**. Структура синтезованих сполук підтверджена методом ПМР спектроскопії та рентгеноструктурним аналізом.



Іншим напрямком дослідження обрано синтез нових N-заміщених ізатинів з піразоліновим фрагментом в молекулах. Як вихідні реагенти обрано 2-хлоро-1-(3,5-діарил-4,5-дигідропіразоліл)-етанони **4**, які легко реагують з 5 заміщеними ізатинами в середовищі ДМФА в присутності калію карбонату та калію йодиду в якості каталізатора з утворенням відповідних неконденсованих похідних **5**.



Проводиться фармакологічний скринінг одержаних речовин на протиракову активність в Національному Інституті Раку (США) за програмою Developmental Therapeutic Program. За результатами попередніх досліджень виділено високоактивну сполуку **Les-3910** (середні значення активності $\text{LogGI}_{50} = -5,45$ та $\text{LogTGI} = -4,95$), яку можна розглядати як «структуру-хіт» для раціонального дизайну потенційних протиракових засобів.

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ, 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ И АЛЬДЕГИДОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ткаченко В. В.¹, Сахно Я. И.², Шишкина С. В.², Чебанов В. А.²

¹ Харьковский Национальный Университет им. В. Н. Каразина

² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины
wladdrack666@gmail.com

Установление закономерностей протекания трёхкомпонентных циклоконденсаций с участием 3-амино-1,2,4-триазолов, а также зависимости хемо- и региоселективности от условий их проведения, является важной и интересной задачей, поскольку продукты таких реакций перспективны как билдинг-блоки для синтеза более сложных систем, а также в силу наличия широкого спектра биологической активности. [1]

В ходе исследования было обнаружено, что конденсация 3-амино-1,2,4-триазолов **1**, ароматических альдегидов **2** и пировиноградной кислоты **3** в уксусной кислоте под воздействием ультразвукового излучения протекает с образованием 7-гидрокси-5-арил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-карбоновых кислот **4**, которые при кипячении в уксусной кислоте практически с количественным выходом превращаются в дигидропиримидинкарбоновые кислоты **5** (схема 1). Образование при низких температурах тетрагидропроизводных **4**, а при длительном нагревании – дигидропроизводных **5** [2], а также возможность превращения соединений **4** в **5** при повышении температуры, позволило сделать вывод о протекании данного взаимодействия как под кинетическим, так и под термодинамическим контролем.

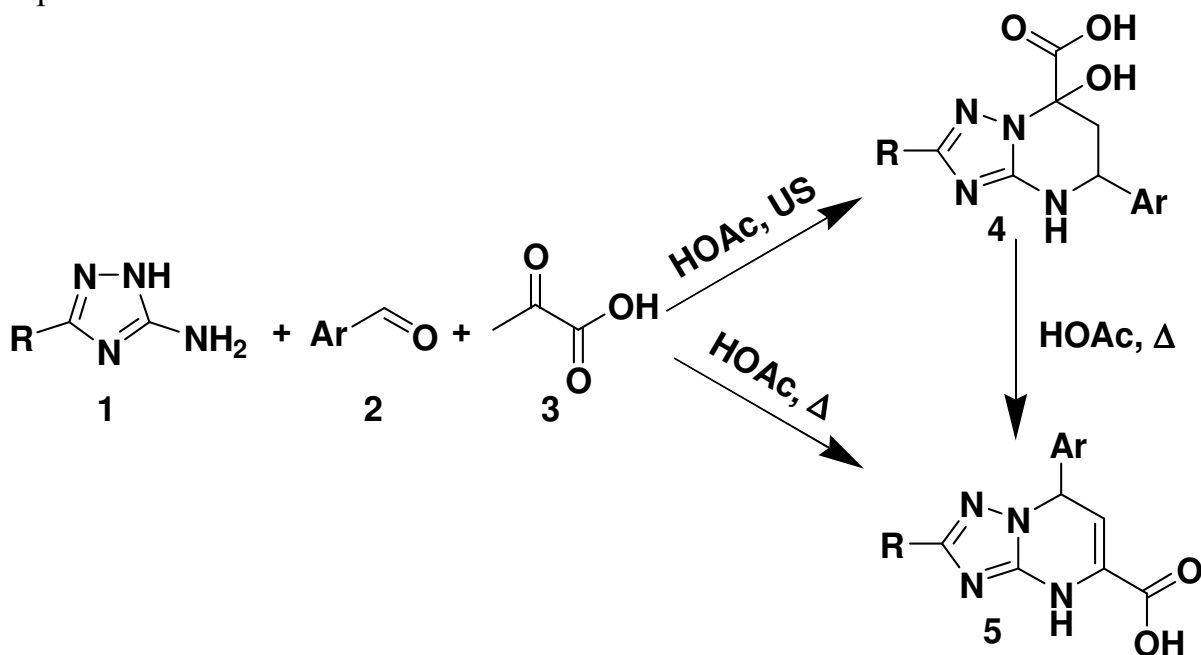


Схема 1

Идентификация полученных соединений осуществлялась на основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , с использованием ядерного эффекта Оверхаузера и рентгеноструктурного анализа.

[1] V. A. Chebanov, Ya. I. Sakhno, S. M. Desenko [et al.] // Synthesis. – 2005. – № 15. – P. 2597–2602.

[2] Ya. I. Sakhno, S. M. Desenko, V. A. Chebanov [et al.] // Tetrahedron. – 2008. – Vol. 64. – P. 11041–11049.

СИНТЕЗ БИЦИКЛИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ АМИНОВ

Марков В.И., Фарат О.К.

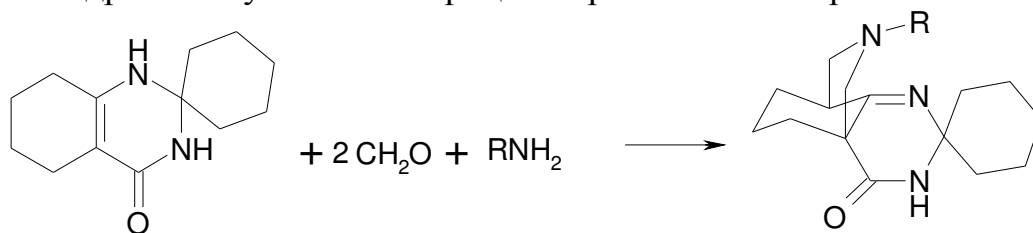
ГБУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”
faratok@mail.ru

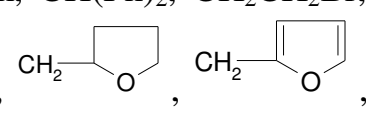
Одной из актуальных задач современной синтетической органической химии является получение новых структурных аналогов природных соединений, обладающих биологической активностью. К числу последних можно, без сомнения, отнести и 3-азабицикло[3.3.1]нонаны, которые уже нашли широкое применение при лечении заболеваний сердечно-сосудистой системы, желудочно-кишечного тракта и т.д. 3-Азабициклононановый фрагмент присутствует в алкалоидах аконитине и зонгорине.

Привлекательный на первый взгляд метод получения производных 3-азабициклононов взаимодействием циклогексанона с первичными аминами и формальдегидом оказался бесперспективным из-за низкого выхода целевых продуктов (не выше 6%).

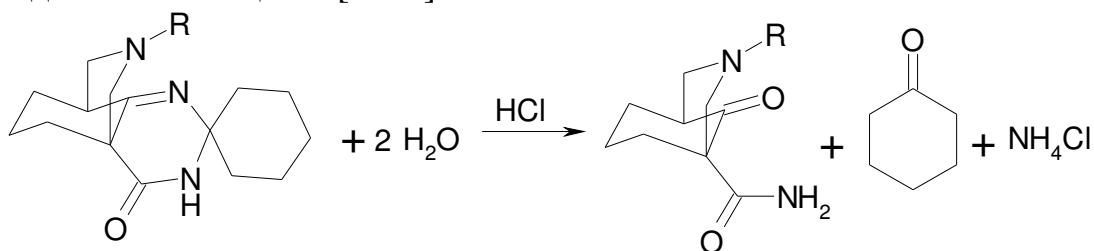
В литературе имеется одно сообщение о реакции 5',6',7',8'-тетрагидро-1'Н-спиро[циклогексан-1,2'-хиназолин]-4'(3'Н)-она (I) (продукт взаимодействия карбамида с циклогексаноном) с метиламином и формальдегидом с образованием основания Манниха II (R=CH₃).

Мы подробно изучили этот процесс с различными первичными аминами:



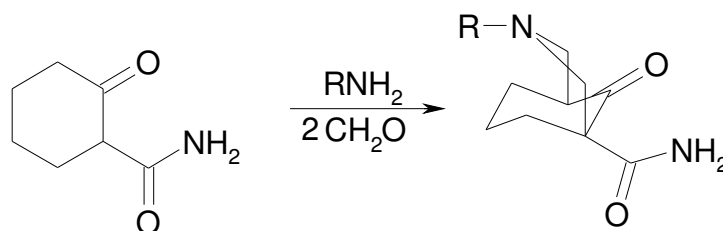
где R: CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, C(CH₃)₃, CH₂Ph, CH₂CH₂Ph, CH(Ph)₂, CH₂CH₂Br, CH₂COOC₂H₅, C₆H₁₁, C₁₈H₃₇, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH₂OH, 3,4-(MeO)₂C₆H₃CH₂CH₂, 

Полученные тетрациклические основания Манниха могут вступать в реакцию гидролиза с образованием бициклических каркасных аминов - производных 3-азабицикло[3.3.1]нонанов:

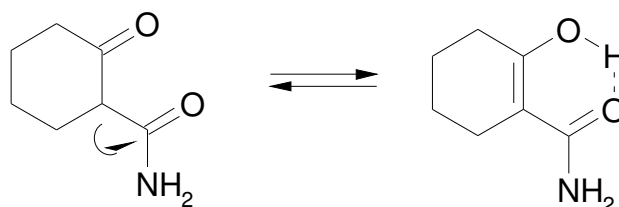


где R: CH₃, CH₂CH₂CH₃, C₆H₁₁, CH₂Ph.

Данные соединения были получены с хорошими выходами встречным синтезом из карбоксиамида III:



Возможно, что высокий выход 3-азабициклононанов в реакции Манниха из карбоксиамида III, связан со специфичным эффектом электроакцепторного заместителя:



Карбоксиамид находится преимущественно в енольной форме, что убедительно подтверждается спектральными методами.

Данные соединения представляют интерес как реагенты для дальнейших превращений с целью получения новых веществ обладающих различной биологической активностью за счет модификации функциональных групп.

Проверка физиологической активности по программе «PASS» показала высокую вероятность проявления синтезированными соединениями антикоагулянтного (85-88%) и антиаритмического (71-89%) действия.

Строение полученных соединений подтверждена спектральными методами анализа (ИК и ЯМР ^1H) и с помощью элементного анализа.

СИНТЕЗ ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ АЦИЛІЗОТІОЦІАНАТІВ НА ОСНОВІ АМІНОКИСЛОТНИХ ПОХІДНИХ 1,4-НАФТОХІНОНУ

Фігурка О.М., Бучкевич І.Р., Станько О.В., Платонов М.О.,

Стасевич М.В., Мусянович Р.Я., Новіков В.П.

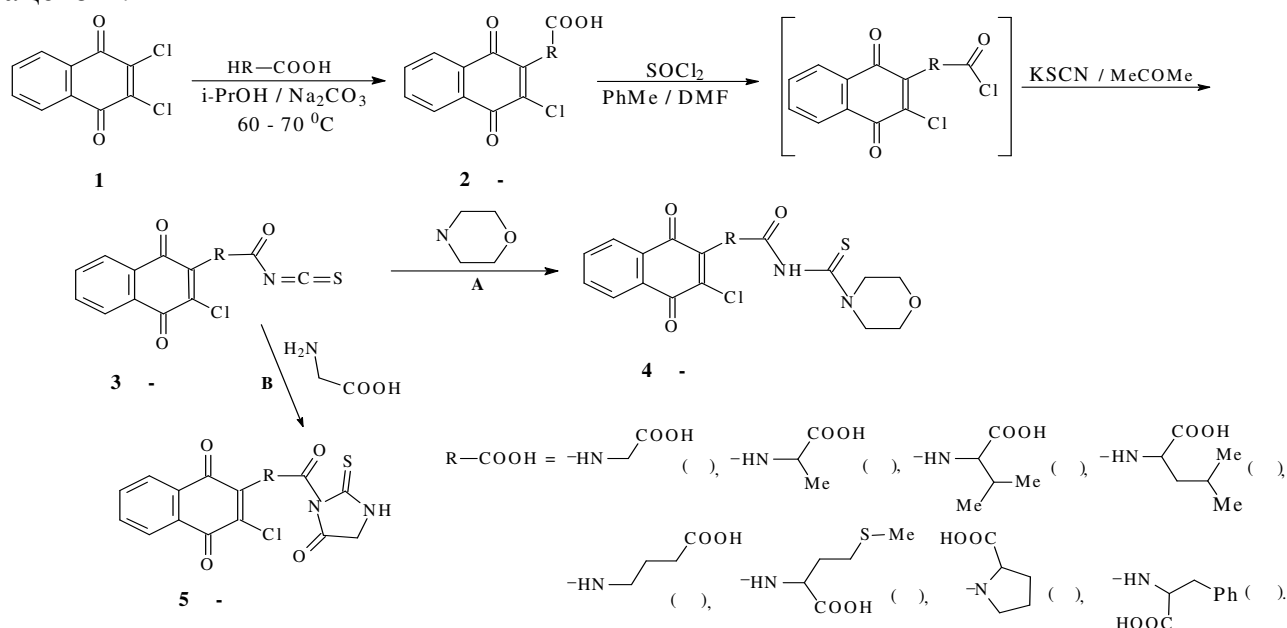
Національний університет „Львівська політехніка”

vnovikov@polynet.lviv.ua

Відомо, що ізотіоціанати та ацилізотіоціанати природного походження основним джерелом котрих є хрестоцвітні рослини володіють потужною антибактеріальною, протигрибковою та протипухлинною активністю саме за рахунок присутності у їхньому хімічному складі речовин із NCS фрагментом [1]. Амінокислоти та їх похідні - клас біологічно активних природних сполук, використання яких в медичній практиці є ефективним та обґрунтованим при лікуванні багатьох захворювань і патологічних станів. Встановлено, що найбільша кількість біологічно активних похідних 1,4-нафтохінону представлена групами речовин, які проявляють фунгіцидну, бактеріостатичну, бактерицидну, анальгетичну активності.

У зв'язку з особливою цінністю амінокислотних похідних 1,4-нафтохінону та ізотіоціанатної групи незаперечний інтерес становить дослідження синтезу та перетворень ацилізотіоціанатів, та створення гетероциклічних структур на їх основі.

Синтез ізотіоціанатів амінокислотних похідних нафтохінону здійснювали двостадійно. Оскільки продуктом взаємодії амінокислотного похідного нафтохінону 2 (а – ж) з хлористим тіонілом є нестійкий хлорангідрид, не виділяючи якого до реакційної суміші додавали розчин роданіду калію в ацетоні.



З метою розширення спектру біологічної активності нові ацилізотіоціанати 1,4-нафтохінону було модифіковано за двома шляхами: А -

взаємодія ізотіоціанатного фрагменту з морфоліном, Б - взаємодія гліцину із утворенням тiazолідонів.

Для синтезованих ацилізотіоціанатів на основі амінокислотних похідних було проведено комп'ютерний скринінг прогнозованої біологічної активності з допомогою програми PASS. За результатами отримані сполуки можуть проявляти: хемопротекторну, антивірусні, антибактеріальні, протипухлинну та антикоагулянтну активності.

Структура і склад одержаних сполук підтверджена даними елементного аналізу, ПМР, ІЧ-спектроскопією, хід реакції контролювали – методом ТШХ.

[1] Fahey JW, Zalcmann AT, Talalay P. The chemical diversity and distribution of glucosinolates and isothiocyanates among plants. *Phytochemistry*. 2001;56(1):5-51.

СИНТЕЗ 2-ГИДРОКСИ-2-ФУРИЛ-1-АРИЛЭТАН-1-ОНОВ

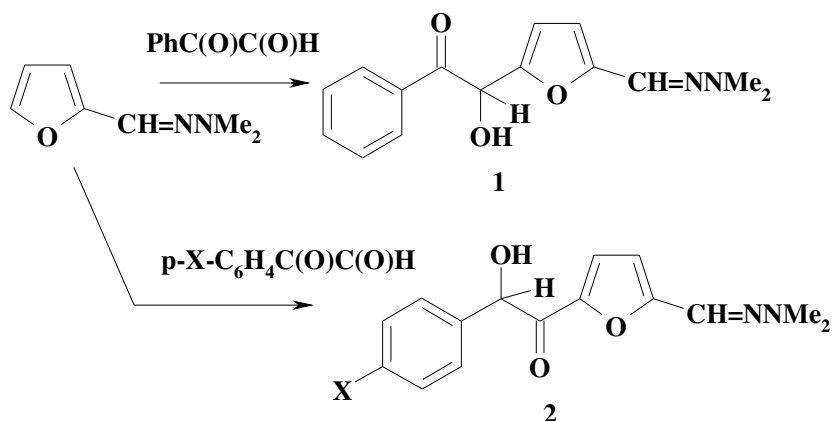
Штамбург В.В.¹, Ханатько А.А.¹, Плетенец А.В.², Анищенко А.А.²

¹ Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

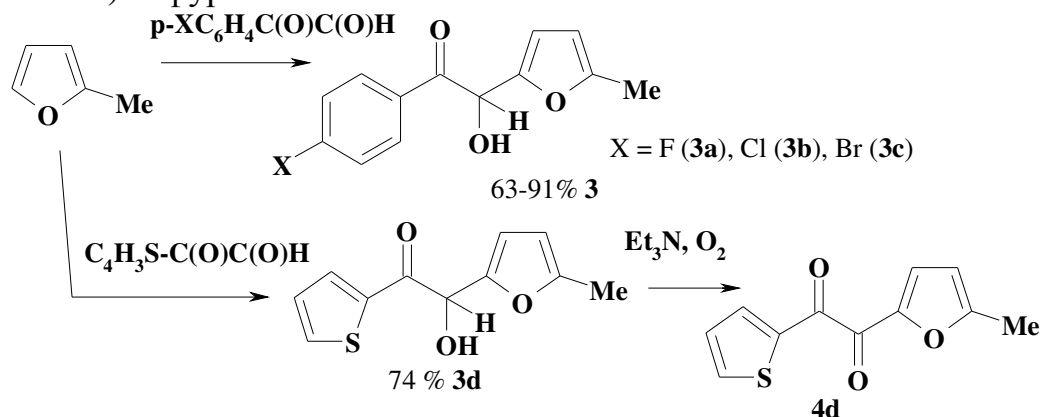
² Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара

polytehnik@gmail.com

Взаимодействие арилглиокселей с *N,N*-диметилгидразоном фурфурола приводит, в зависимости от природы арильной группы, либо к образованию 2-гидрокси-2-фурил-1-арилэтан-1-онов **1**, либо 2-гидрокси-2-арил-1-фурилэтан-1-онов **2** [1,2].



Нами найдено, что *para*-галогенарилглиоксали и 2-тиенилглиоксаль с 2-метилфураном селективно образуют 2-гидрокси-2-фурил-1-арил(тиенил)этан-1-оны **3a-d**. Последние в присутствии триэтиламина селективно окисляются до 2-фурил-1-арил(тиенил)этан-1,2-дионов, удобных синтонов для получения 2-арил(тиенил)-3-фурилхиноксалинов.



[1] Анищенко А.А., Штамбург В.В., Дистанов В.Б., Мазена А.В. Спонтанная б-в ацилоиновая изомеризация при комнатной температуре. Конденсация 4-хлорфенилглиокселя с *N,N*-диметилгидразоном фурфурола // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Хімія – 2006. – Вип. 12. – С. 63 – 68.

[2] Анищенко А.А., Штамбург В.В., Клоц Е.А., Мазена А.В., Плетенец А.В., Штамбург В.Г. Конденсация 4-галогидфенилглиокселей с *N,N*-диметилгидразоном фурфурола. Новые случаи спонтанной ацилоиновой изомеризации. // Вісн. Дніпропетр. Ун-ту. Хімія – 2009, № 3/1.. – Вип. 15. – С. 146 – 151.

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ 3-ОКСАДІАМАНТАНУ

Хлань Д.О., Метка О.О.

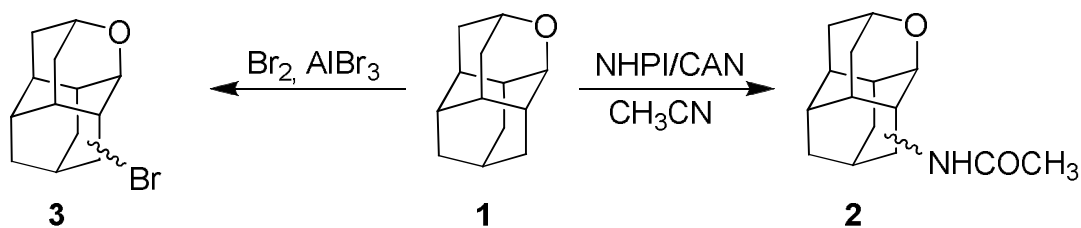
Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

metkay2008@bigmir.net

Відомо, що діамондоїди можуть бути вдалими модифікаторами поверхонь металів і мають електронні властивості подібні до алмазу. Аналогічно до властивостей алмазних матеріалів можна припустити, що допування ще покращить електрон-емітерні властивості діамондоїдів. Останні теоретичні дослідження вказують, що заміна CH_2 -групи діамондоїда на гетероатом (внутрішнє допування) значно змінює їх електронні властивості. Для дослідження електронних властивостей допованих наноалмазів необхідно зв'язати їх молекули з поверхнею металу, отже, необхідно ввести у молекулу замісник, причому особливо важливі аксіальні похідні, оскільки показано, що такі структури виявляють більшу спорідненість до поверхні металу. Поява в каркасі високоелектрофільного атому кисню збільшує кількість нееквівалентних С–Н-зв'язків і сильно впливає на їх властивості. Відповідно, розробка методів селективного введення аксіального замісника в діамондоїди є актуальним і складним завданням.

Нами було проведено функціоналізацію та досліджено поведінку 3-оксадіамантану (1) у системі з NHPI/CAN ($\text{CAN} = \text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ церій-амоній нітрат)/ CH_3CN в середовищі аргону при постійній температурі 70°C . Раніше на прикладах адамантану і деяких вуглеводнів було показано, що ці реакційні системи були продуктивними в процесі формування зв'язку С–N.



Виявилось, що в результаті функціоналізації 3-оксадіамантану в такій системі утворюються відповідні ацетаміди, які були отримані вперше. Крім того, показано, що при бромованні 3-оксадіамантану в присутності AlBr_3 утворюються ізомерні бромпохідні 3-оксадіамантану, які було прогідролізовано до відповідних спиртів і розділено за допомогою колонкової хроматографії.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ АМФІФІЛЬНИХ ГРЕБІНЧАСТИХ КОПОЛІМЕРІВ МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ ТА 1-ОЛЕФІНІВ

Хоменко О.І., Будішевська О.Г., Вострес В.Б., Чекайло М.В., Воронов С.А.

Національний університет «Львівська політехніка»

khomenkoolena@rambler.ru

Амфіфільні полімерні молекули у розчинниках здатні до самовпорядкування з утворенням агрегатів, структура яких зумовлена взаємною несумісністю блоків або бокових відгалужень макромолекули або кращою сольватацією фрагментів макромолекул певної природи відповідним розчинником. У розчинниках цей процес супроводжується мікрофазовим розділенням на рівні однієї макромолекули, з наступним утворенням складних агрегатів при збільшенні концентрації розчинів [1]. Особливо цікавими є гребінчасті альтернатні кополімери, які містять бокові ланцюги ліпофільної або ліпофільної та гідрофільної природи, альтернатно розташовані уздовж основного ланцюга. Відомо, що у розчинах такі макромолекули унаслідок мікрофазової сегрегації утворюють стрижнеподібні структури типу «янус» [1]. Супрамолекулярні агрегати амфіфільних макромолекул у розчинниках використовують як наноконтейнери для імобілізації ліків або біологічно-активних речовин, як нанореактори тощо. З огляду на це встановлення структури амфіфільних гребінчастих кополімерів у масі, за відсутності розчинника, є теоретично і практично доцільним.

Радикальною кополімеризацією ряду 1-олефінів з малеїновим ангідридом (МА) було одержано альтернатні гребінчасті кополімери 1-олефін-МА. Надалі, ацилуванням монометиллових етерів поліетиленгліколів різної молекулярної маси вказаними альтернатними гребінчастими кополімерами 1-олефін-МА одержано амфіфільні гребінчасті кополімери 1-олефін-ко-малеїновий ангідрид-ко-метоксиполіоксиетилмалеїнат (1-олефін-МА-МПЕГ), макромолекули яких містили альтернатно розташовані уздовж основного ланцюга ліпофільні алкільні ланцюги та гідрофільні поліоксиетиленові ланцюги (рис. 1) [2].

Методами ширококутового та малокутового розсіювання рентгенівських променів проведено дослідження структури на молекулярному та нанорозмірному рівнях гребінчастого бінарного кополімеру 1-додецен-ко-малеїновий ангідрид (ДДЦ-МА) та амфіфільного гребінчастого кополімеру 1-додецен-ко-малеїновий ангідрид-ко-метоксиполі(етокси)малеїнату (ДДЦ-МА-ПЕГ₃₅₀) і просторове впорядкування їх макромолекул у масі. Одержані висновки підтверджені мікрофотографіями поверхні зразків кополімерів (з наступним напленням міддю), одержаних за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

За допомогою ширококутових рентгенівських дифрактограм гребінчастих кополімерів показано, що досліджувані гребінчасті кополімери характеризуються аморфно-кристалічною структурою. При цьому, залежно від довжини бокових відгалужень основних макромолекулярних ланцюгів реалізується шарувата структура, яка складається з системи базальних

кристалічних площин. Розмір кристалітів кополімеру ДДЦ-МА - 3,1 нм, ДДЦ-МА-ПЕГ₃₅₀ - 3,5 нм та 5,1 нм.



Рис. 1. Схема утворення амфіфільних гребінчастих кополімерів полімер аналогічними перетвореннями бінарних гребінчастих кополімерів 1-олефін-комалеїновий ангідрид

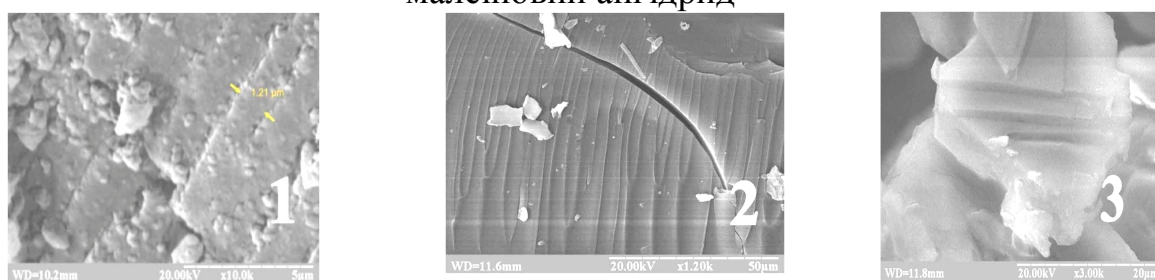


Рис. 2. Мікрофотографії SEM поверхні зразків бінарних гребінчастих кополімерів: 1 – 1-тетрадецен-МА; 2 – ДДЦ-МА; 3 – 1-гептадецен-МА

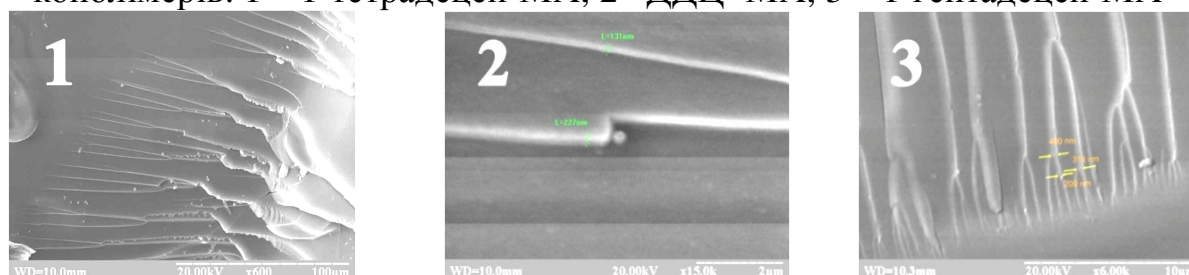


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні зразків амфіфільного гребінчастого кополімеру ДДЦ-МА-МПЕГ₃₅₀: 1, 2 – кризлами з різним збільшенням; 3 - злам, одержаний при 293К

На SEM зображеннях поверхонь різних зразків бінарних гребінчастих кополімерів 1-олефін-МА (рис. 2) та амфіфільного гребінчастого ДДЦ-МА-ПЕГ₃₅₀ (рис. 3) видно їх розвинену структуру та шаруватий характер, що підтверджує рентгеноструктурні дослідження.

[1] K. Tsubaki, H. Kobayashi, J. Sato, K. Ishizu Dilute solution properties and aggregation behavior of alternate hetero-arm copolymer brushes // Journal of Colloid and Interface science. – 2001 – Vol. 241. – P. 275-279.

[2] Кудіна О.О., Будішевська О.Г., Воронов А.С., Когут А.М., Воронов С.А. Амфіфільні гребінчаті кополімери малеїнового ангідриду як нанореактори для синтезу наночастинок срібла // Доповіді НАН України.-2010.-№ 7.-С.120-125.

АЛЬГІНАТ-АГАРОВІ МІКРОКАПСУЛИ ЯК СИСТЕМИ КОНТРОЛЬОВАНОГО ВИВІЛЬНЕННЯ МЕДИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ

Чабан М.О., Антонюк Н.Г.

Національний університет «Києво-Могилянська академія»
mary.chaban@gmail.com

Для прийому ліків пероральний шлях вважається найбільш зручним, але його неможливо застосовувати для білкових препаратів, оскільки вони швидко руйнуються під дією кислотного середовища шлунку та ензимів тонкого кишечника. На сьогоднішній день розроблені способи подолання цих проблем за допомогою капсулювання препаратів.

Крім звичайних капсул, які просто запобігають контакту препарату із зовнішнім середовищем до повного розчинення капсули, розробляються системи адресної доставки ліків на основі термо- та рН-чутливих гідрогелів. На жаль, кількість полімерів, які можна застосовувати для контрольованого вивільнення ліків, обмежена через їхню токсичність, відсутність здатності набрякати в певних умовах, неможливість біодеструкції.

В даній роботі було розглянуто залежність ступеню набрякання та вивільнення препарату від співвідношення компонентів для альгінат-агарових капсул. Як модельний препарат було використано бичачої сироватки альбумін, оскільки на його прикладі можна дослідити стійкість і вивільнення білкових препаратів в досліджуваних умовах мікрокапсулювання. Набрякання обраного гідрогелю у шлунку мінімальне, тому і вивільнення препарату також мінімальне. За рахунок зростання рН при проходженні капсулою кишкового тракту, зростає її ступінь набрякання і препарат вивільняється поступово, чим забезпечується краще засвоєння і зменшення побічних ефектів.

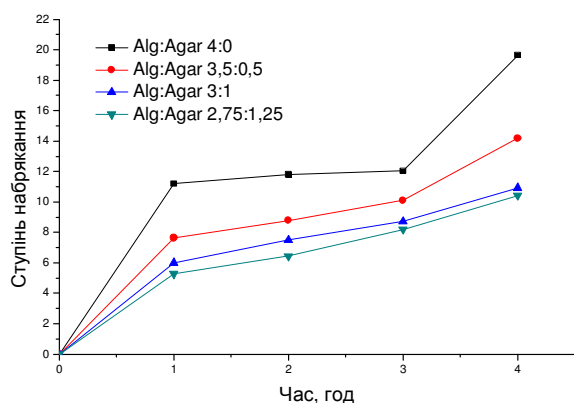


Рис.1. Характеристики набрякання альгінат-агарових мікрокапсул при рН 7,4 (моделльне середовище кишечника).

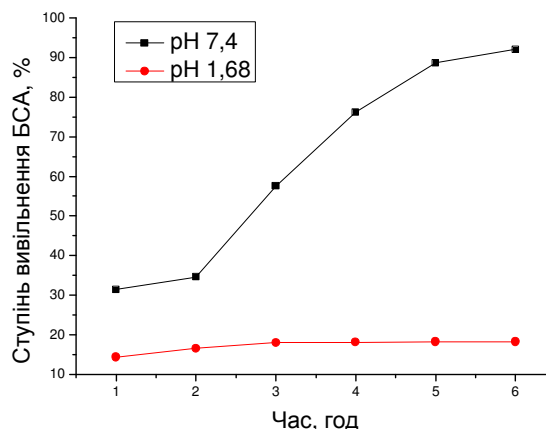


Рис.2. Вивільнення модельного препарату БСА при рН 1,68 та 7,4 для капсул Alg:Agar 3,5:0,5.

Проведені дослідження показали, що капсули з найбільшим вмістом альгінату мають найвищий ступінь набрякання в середовищі кишечника, але

найнижчий в середовищі шлунку. Таким чином, змінюючи лише співвідношення компонентів, можна досягнути адресної доставки та бажаної швидкості вивільнення медичного препарату, оскільки необхідна швидкість залежить як від характеристик самого препарату, так і від локалізації захворювання.

[1] *Genevieve Gaucher, Prashant Satturwar, Marie-Christine Jones, Alexandra Furtos, Jean-Christophe Leroux*. Polymeric micelles for oral drug delivery// *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2010. – **Volume 76**. – Pages 147–158.

[2] *Wenping Shi, Yanwen Ji, Xinge Zhang, Shujun Shu, Zhongming Wu*. Characterization of pH- and Thermosensitive Hydrogel as a Vehicle for Controlled Protein Delivery// *Journal Of Pharmaceutical Sciences*. – 2010. – **Volume 100**. – Pages 866-895.

СИНТЕЗ 2-ЗАМІЩЕНИХ ІМІДАЗОЛІВ ЗА УМОВ МІКРОХВИЛЬОВОЇ ТА ТЕРМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ

Чечіна Н.В.¹, Замігайло Л.Л.², Колос Н.М.¹

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

² ДНУ «НТК «Інститут Монокристалів»» НАНУ

nata-cn@mail.ru

Як свідчать літературні дані останніх десятиліть, похідні імідазолу посідають унікальне місце в медичній та біоорганічній хімії завдяки широкому спектру фармакологічної активності. Сполуки, що містять імідазольний цикл, використовують як протизапальні, протимікробні, антиепілептичні засоби, а також як анальгетичні агенти [1].

Метою даної роботи став синтез імідазольного циклу на основі диметилбарбітурової кислоти (**1**), арилглюксалів (**2 а-е**) та 1,3-бінуклеофільних реагентів (**3**) – гуанідін гідрохлорид, N-Вос-гуанідін та гідройодид S-метилтіосечовини – в умовах термічної та мікрохвильової активації.

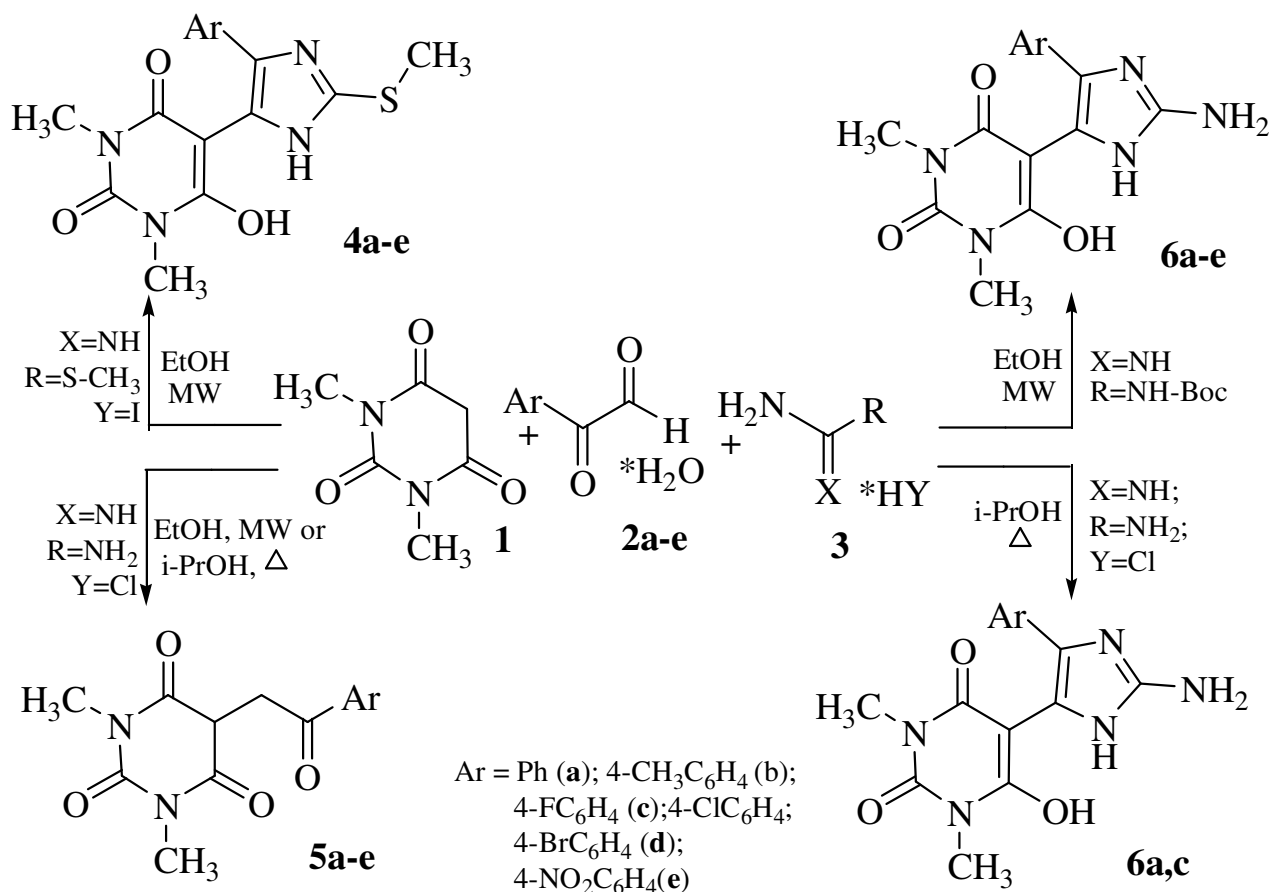


Схема 1. Синтез 2-заміщених імідазолів

Встановлено, що однореакторні конденсації за участю гуанідін гідрохлориду (*i*-PrOH, термічно або EtOH, MW) і N-Вос-гуанідіну (EtOH, термічно) ведуть до 2-аміноімідазолів **6а-е** із хорошими виходами (55% – 70%). Тривале нагрівання аміну **3**, арилглюксалів **2а-е** і кислоти **1** в ізопропиловому

спирті супроводжується утворенням кетонів **5a-e**. Ці ж продукти було одержано і в умовах мікрохвильової активації в етанолі. Трикомпонентна конденсація кислоти **1**, карбонільних сполук **2** і метилізотіуроній гідройодиду дозволяє синтезувати 2-метилтіозаміщені імідазоли **4a-e**. Обговорено ймовірні механізми наведених перетворень. Будову синтезованих сполук доведено за допомогою ЯМР ^1H - та ^{13}C -спектроскопії, мас-спектрів і даних елементного аналізу.

[1] Synthesis and antimicrobial activity of some 2-substituted-4,5-diphenyl imidazole / Satyajit Dutta, Sanjeev Kr. Singh, G. Mariappan, Lipika Pandey // International Journal of Applied Chemistry. – 2010.

АНАЛИЗ ВЫХОДОВ ЭКСТРАКТОВ УГЛЕЙ ДОНБАССА С РАЗЛИЧНЫМИ ГЕОХИМИЧЕСКИМИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Шакир Ш.М., Бутузов Г.Н., Бутузова Л.Ф.

Донецкий национальный технический университет, г. Донецк

butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Проведено сравнительное исследование экстрактов и продуктов пиролиза изометаморфных пар спекающихся (~83-88 % C^{daf}) и неспекающихся (~76-79 % C^{daf}) углей восстановленного (**в**) и слабовосстановленного (**а**) типов. Методами жидкостной хроматографии и газо-хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) проведено разделение и идентификация индивидуальных соединений, входящих в состав насыщенных и ароматических фракций экстрактов. Установлены существенные различия в выходе и составе углеводородов, выделенных из спекающихся и не спекающихся углей, а также углей разных типов по восстановленности. Установлено, что выход алкилированных бифенилов коррелирует с важной технологической характеристикой углей, такой как выход жидких продуктов полукоксования.

Целью данной работы является подробное сравнительное изучение геохимических характеристик спекающихся и неспекающихся углей разных генетических типов по восстановленности и выявление связи между содержанием серы, данными элементного, технического анализа с одной стороны и выходом, составом экстрактов – с другой.

В качестве объектов исследования использовали четыре пары (восстановленные-в и слабовосстановленные-а) углей Донецкого бассейна. Это неспекающие угли марки Д и спекающиеся угли марки Ж.

После проделанной работы были сделанные следующие выводы: полученные результаты показывают существенные различия в выходе и составе экстрактов для спекающихся и неспекающихся углей разных генетических типов по восстановленности рис. 1.

Понижение величины отношения Пристан/Фитан указывают на более восстановительные условия в болоте восстановленных углей, что возможно в условиях трансгрессии моря рис. 2. Эти данные согласуются с повышенным содержанием гопанов в экстрактах (в).

Относительная концентрация пристана в 1.5 раза ниже в экстрактах восстановленных углей в сравнении с маловосстановленными, что характеризует более восстановительную среду при превращении их органического материала в период диагенеза. Сульфатредуцирующие бактерии разлагают органическое вещество и сульфаты морской воды с выделением CO₂ и H₂S. Последний, взаимодействуя с ОМУ и растворимыми солями железа, образует пирит и органическую серу, которыми обогащены восстановленные угли. Органическая сера в экстрактах представлена, в основном, дибензотиофеном. В восстановительной сероводородной среде, как известно,

развиваются анаэробные процессы, что согласуется с более низким СРІ индексом у (в) по сравнению с (а).

Что касается исходного материала для образования восстановленных образцов, то, несмотря на высокую микробиологическую активность среды, все же основным исходным растительным материалом являются фотосинтезирующие организмы (наземные растения), а не бактерии. Это подтверждается более высоким отношением стеранов к гопанам и повышенной концентрацией дитерпеноидов – биомаркеров высших растений в экстрактах (в). По-видимому, преобладание высших растений связано с повышением уровня грунтовых вод в болоте исследуемых (в) Донбасса.

Итак, более восстановительные условия образования (в) являются причиной повышения в них относительного содержания углерода (ат. Н/С), количества экстрагируемого органического вещества, обогащения экстрактов ароматическими компонентами и соответственно обеднение их количеством высокомолекулярных полимеров – асфальтенов.

Особого внимания заслуживают ароматические углеводороды. Появление в экстрактах спекающихся углей полициклических ароматических углеводородов, а также рост концентрации бифенилов в (в) могут служить показателями для оценки технологических свойств твердых горючих ископаемых. Установлено, что суммарный выход алкилированных бифенилов коррелирует с выходом жидких продуктов полукоксования.

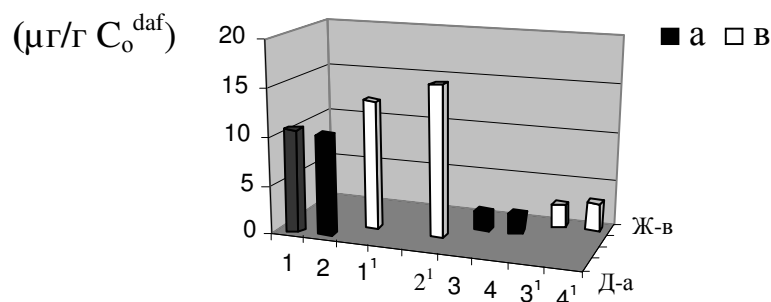


Рис. 1. Выход экстракта

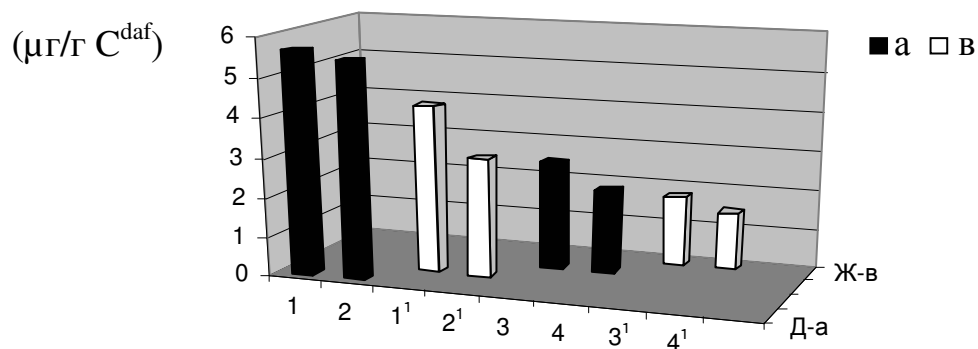


Рис. 2. Пристан/Фитан

СИНТЕЗ 6-(АМИНОМЕТИЛ)ПЕНТАЦИКЛО- [5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]ДЕКАН-6-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Шамота Т.В., Бортник О.О., Склярова А.С., Абайханова В.Д., Родионов В.Н.

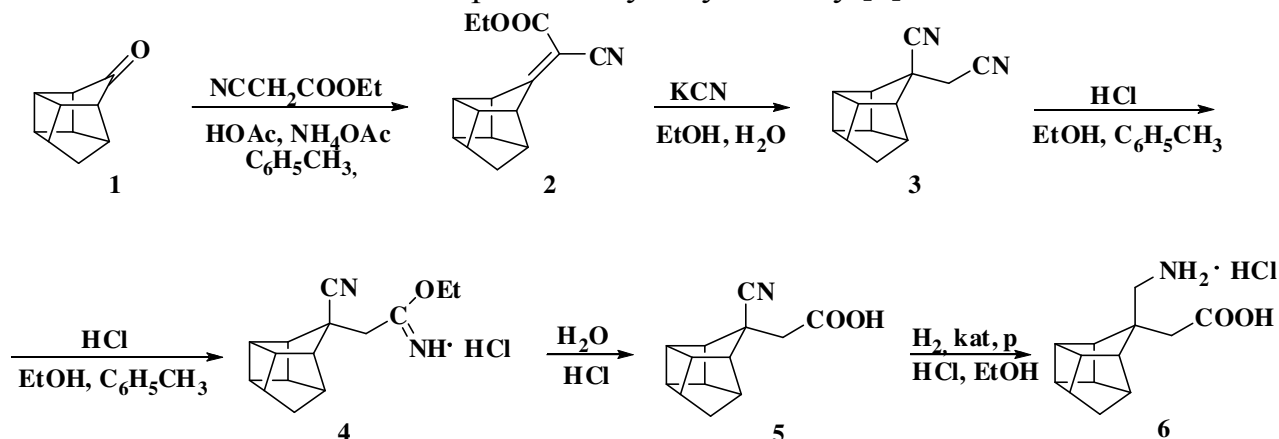
Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

vshamota@rambler.ru

Общей стратегией создания всех аналогов γ -аминомасляной кислоты (ГАМК) является манипуляция молекулой ГАМК, так как при введении углеводородного заместителя увеличивается ее липофильность и таким образом улучшается ее доступ к ЦНС. Нами были выбраны полициклические каркасные заместители так как они оказались полезным плацдармом и для получения лекарств с широкой областью использования, и для модифицирования и улучшения фармакокинетических и фармакодинамических свойств лекарств.

Для синтеза каркасного аналога ГАМК с C_2 -бисгомокубановым заместителем нами было выбрано следующую схему [1]:



Исходный C_2 -бисгомокубанон (**1**) вводили в конденсацию Кневенагеля с этилцианоацетатом (выход 97%). Обработка этилциано(пентацикло[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,8}.0^{4,7}]дец-6-илиден)ацетата (**2**) цианидом калия в кипящем EtOH в присутствии 4-5 эквивалентов воды дает непосредственно биснитрил (**3**) (выход 93-95%). Имидат (**4**) получали из биснитрила (**3**) реакцией Пиннера с абсолютным EtOH в присутствии сухого HCl (выход 84-86%). Гидролизовали имидат (**4**) разбавленной HCl, получая цианокислоту (**5**) (выход 95%), которую восстанавливали до гидрохлорида желаемой аминокислоты (**6**) (выход 89-93%). Общий препаративный выход каркасного аналога ГАМК с C_2 -бисгомокубановым заместителем (**6**) в расчете на исходный C_2 -бисгомокубанон (**1**) не ниже 63%.

[1] Griffiths, G., Mettler, H., Mills, L.S., Previdoli, F. Novel syntheses of gabapentin via addition of hydrocyanic acid to cyclohexylidenemalonate or cyano(cyclohexylidene)acetate. *Helv.Chim.Acta* **1991**; 74: 309-314.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ПАРА-МЕТОКСИФЛАВОНОЛА

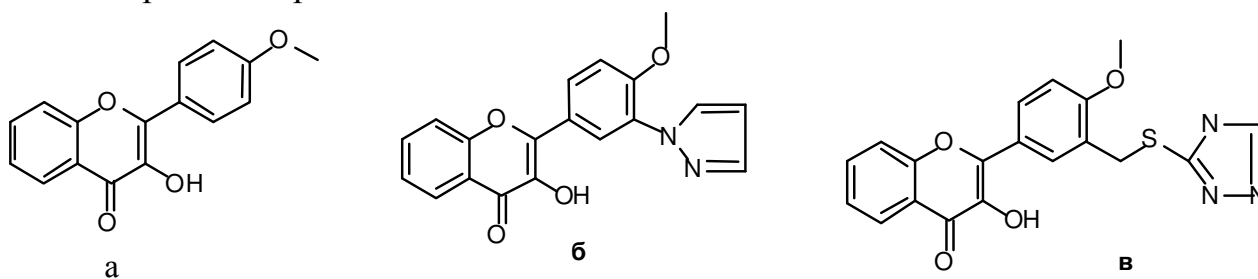
Шарапов В. Ю., Свечкарёв Д. А., Дорошенко А. О.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
s_iceberg@mail.ru

Все возрастающая популярность флуоресцентных методов исследования объясняется их высокой чувствительностью и селективностью, а также относительной простотой. Одними из веществ, которые используют в качестве зондов в таких исследованиях, являются 3-гидроксихромоны.

3-гидроксихромоны (ЗГХ) относятся к флавоноидам – веществам, широко распространенным в природе и выполняющим, в частности, важные физиологические функции у растений [1]. Интересны эти соединения также с точки зрения их спектральных свойств. Благодаря процессу внутримолекулярного фотопереноса протона (ВМФПП) в возбужденном состоянии, эти вещества обладают двухполосным спектром флуоресценции [2]. Таким образом, наличие и характер (положение и отношение интенсивностей) нескольких полос в спектре флуоресценции приводит к появлению новых каналов поступления информации об окружении молекулы. Кроме того, путем введения различных заместителей удается регулировать чувствительность соединений к различным параметрам среды, а также управлять их спектральными характеристиками.

В данной работе исследовано влияние модификации бокового заместителя в молекуле метоксизамещенного ЗГХ (**а**) на его спектральные свойства, а также рассмотрена возможность применения соединений **а** – **в** в качестве радиометрических зондов.



Показано, что соединения **а** и **б** обладают интенсивной зеленой флуоресценцией, тогда как эффективность флуоресценции соединения **в** значительно ниже. Все три соединения характеризуются положительной сольватохромией, а соотношение интенсивностей испускания нормальной и фототаутомерной форм зависит от полярности среды.

На основе данных квантово-химического моделирования (полуэмпирический метод PM6 и расчеты *ab initio*) проанализированы перераспределение электронной плотности в исследованных молекулах при возбуждении, а также их базовые спектральные свойства.

- [1] The Science of Flavonoids / Ed. Erich Grotevoold. – New York: Springer, 2006.
[2] A. Sytnik, D. Gormin, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **91** (1994) 11968-11972.

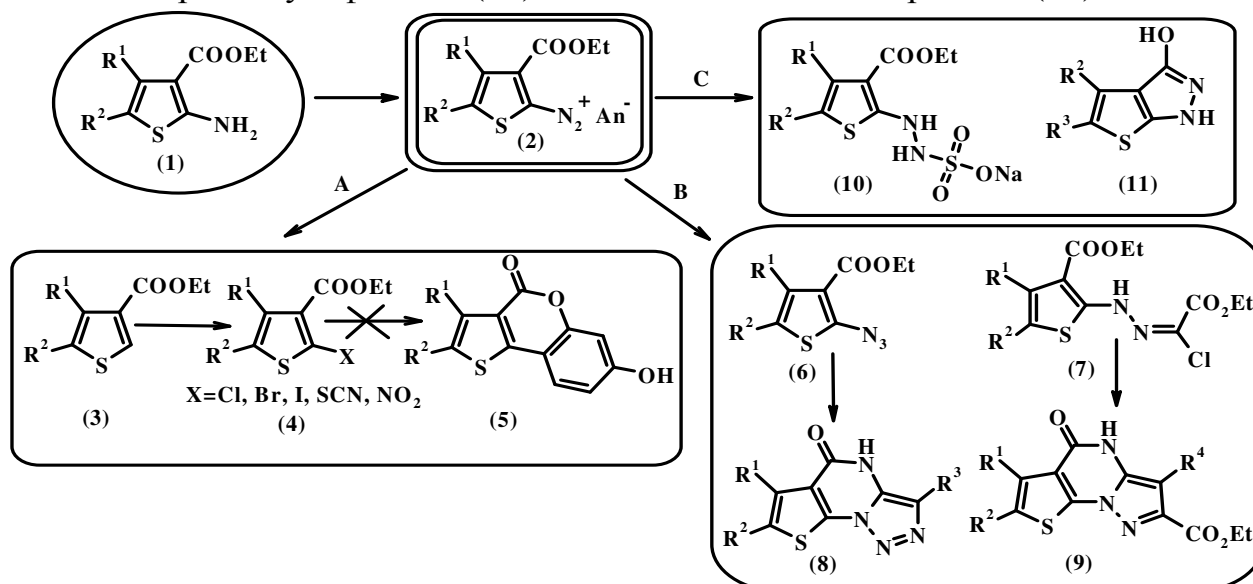
ВИВЧЕННЯ НОВИХ СИНТЕТИЧНИХ ШЛЯХІВ ВИКОРИСТАННЯ ДІАЗОСОЛЕЙ АМІНОТІОФЕНІВ

Шийка О.Я., Походило Н.Т.

Львівський національний університет імені Івана Франка
shiyka.olya@gmail.com

Діазосоли є високо реакційноздатними сполуками, що дозволяє використати їх як потужний інструмент для подальших перетворень в інші функції та конструювання гетероциклів. Нашим завданням стало дослідження поведінки діазосолей амінотіофенів (1) в реакціях нуклеофільного заміщення, сполучення та відновлення, оскільки такі підходи для амінотіофенів застосовувались в незначній мірі.

В даній роботі обговорено вибір оптимальних умов проведення реакцій діазотування амінотіофенів. Розглянуто особливості розриву С-Н зв'язку з утворенням С-Н або С-Нет зв'язків на прикладі класичних реакцій дедіазоніювання та Зандмейера. Встановлено характер проходження реакції дедіазоніювання з утворенням основного продукту (3) та ряду побічних продуктів внаслідок окислювальної здатності діазосолей. Встановлено, що безпосередньо за допомогою реакції Зандмейера ввести нуклеофіли вдається лише в поодиноких випадках. Сполуки (4) одержували альтернативними шляхами з дедіазоніюваних тіофенів (3). Спроба одержати ізокумарин (5) з бромтіофену виявилась невдалою. Синтезовано азиди (6) та хлоргідрозони (7), які успішно використані для конструювання поліконденсованих систем (8,9) [1]. Внаслідок відновлення діазосолей в різних умовах одержано маловивчені системи гідразинсульфонатів (10) та анельованих тієнопіразолів (11).



[1] Pokhodylo N. T., Shyyka O. Ya., Savka R. D., Obushak M. D. Novel Selected Tandem Transformations of the Amino and Carbonyl/Nitrile Groups in the Gewald Thiophenes // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2010 – Vol. 185. – N. 10 – P.2092-2100.

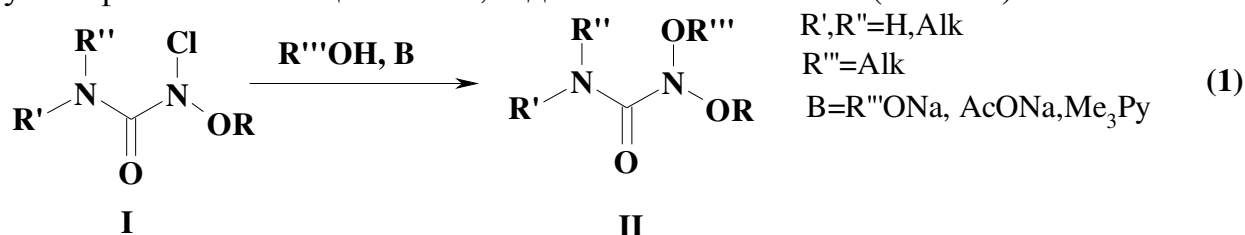
АЛКОГОЛІЗ N-ХЛОП-N-АЛКОКСИАМІДІВ

Шумель Ю.В.

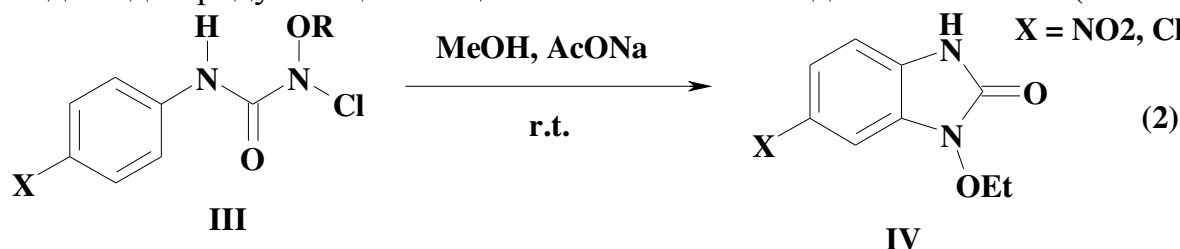
Кіровоградський державний педагогічний університет ім. В. Винниченка
yushitel@yandex.ru

В N-хлор-N-алкоксиамідах внаслідок орбітальної взаємодії $p_{O_{Alk}}-\sigma^*_{N-Cl}$ (аномерного ефекту) відбувається дестабілізація зв'язку N-Cl, що обумовлює «аніонну рухливість» атома Хлору і можливість його заміщення нуклеофільним агентом.

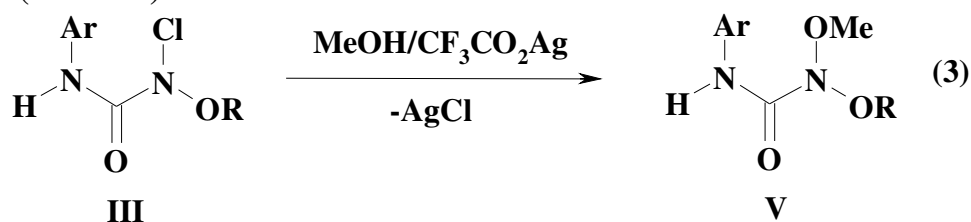
Алкоголіз N-хлор-N-алкоксисечовин **I** приводить до обміну атома Хлору на алкоксигрупу з селективним утворенням відповідних продуктів нуклеофільного заміщення – N,N-диалкоксисечовин **II** (схема 1).



Проте алкоголіз N-хлор-N-алкокси-N'-арилсечовин **III** в тих же умовах приводить до продуктів циклізації – 1-алкоксибензімідазол-2-онів **IV** (схема 2).

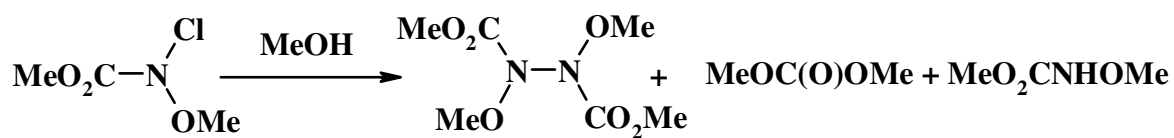


Заміна AcONa на CF_3CO_2Ag дозволяє отримувати N,N-диалкокси-N'-арилсечовини **V** – продукти нуклеофільного заміщення біля амідного атома Нітрогену (схема 3).



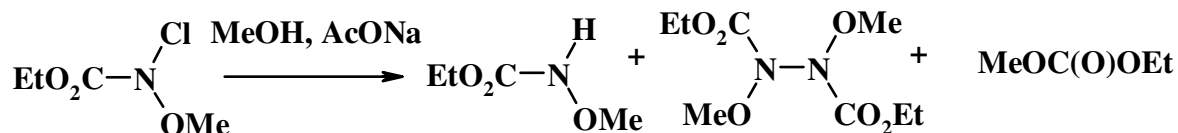
На відміну до N-хлор-N-алкоксисечовин **I**, N-хлор-N-алкоксикарбамати **VI** в аналогічних умовах алкоголізу утворюють лише продукти відновлення, відповідні NH-N-алкоксикарбамати і N,N'-біс(алкоксикарбоніл)-N,N'-діалкоксигідрозини та продукти конкурентної атаки нуклеофільного реагенту по іншому електрофільному центру (схема 4).

Однак у присутності CF_3CO_2Ag алкоголіз N-хлор-N-алкоксикарбаматів **VI** дозволяє селективно отримувати N,N-діалкоксикарбамати **VII**, в тому числі й стерично завантажені (схема 5).

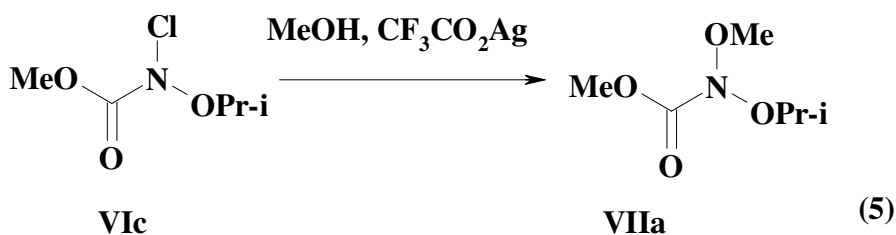


VIa

(4)



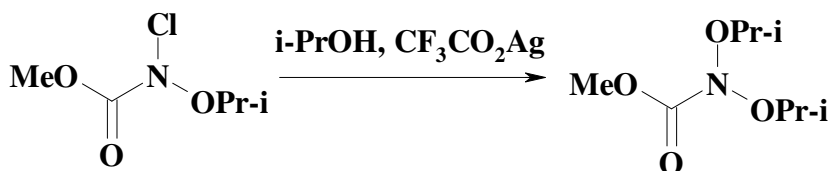
VIb



VIc

VIIa

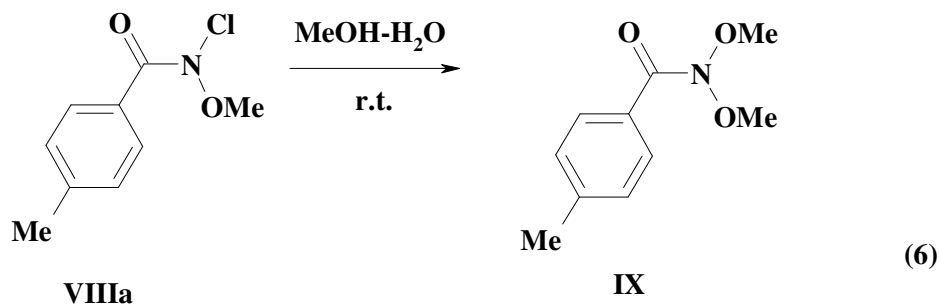
(5)



VIc

VIIb

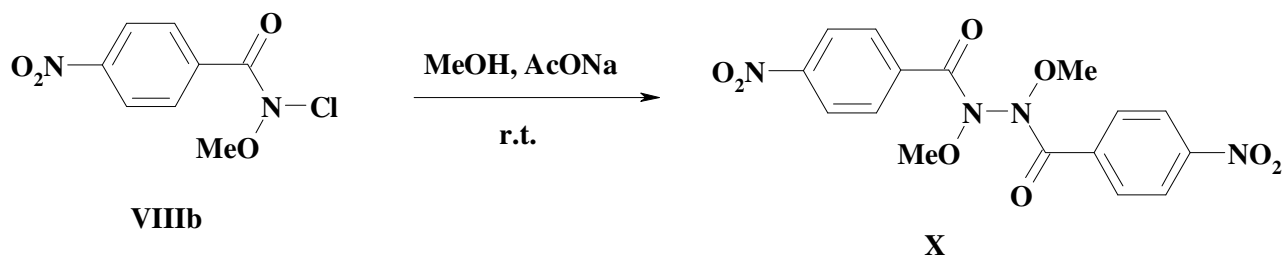
Алкоголіз N-хлор-N-алкоксибензамідів VIII в залежності від умов реакції приводить до утворення як продуктів нуклеофільного заміщення, відповідних N,N-діалкоксибензамідів IX, так і до продуктів відновлення, гідразинів X (схема б).



VIIIa

IX

(6)



VIIIb

X

Робота виконувалася у співавторстві і під науковим керівництвом к.х.н. Голодаєвої О.А. та к.х.н. Циганкова О.В.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ ПЕПТИДОВ

Бабкина А.Е., Ефимов П.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
pavel.v.efimov@univer.kharkov.ua

Пептиды играют важнейшую роль в природе и жизни человека. Они представляют большой интерес для изучения, т.к. выполняют много биологических функций, зависящих от их трехмерной структуры и динамики сворачивания. Поэтому, изучение конформационной динамики даст возможность в перспективе получать пептиды с нужными свойствами, задавая лишь первичную структуру.

Для исследования конформационной динамики пептидов, были использованы результаты молекулярно-динамического моделирования. Анализ производился при помощи разведочного метода анализа многомерных угловых данных описанного ранее [1].

В данной работе проанализированы распределения значений двугранных углов пептидов и определены точные границы кластеров, что позволило сопоставить каждый кластер определенной физической модели. Для реализации данного метода разработан программный комплекс, позволяющий разделять данные на кластеры, определять их заселенность, время жизни, матрицу переходов между ними и соответствующие графы, вычислять наиболее вероятные пути переходов между конформациями.

Предложена методика анализа распределение двугранных углов пептида для серий молекулярно-динамического моделирования. Каждая серия начиналась с одинакового начального приближения, а затем с течением времени конформации пептида расходились. В результате определены наиболее устойчивые конформации пептида и проанализированы наиболее вероятные траектории конформационной динамики.

Разработанный подход анализа результатов молекулярно-динамического моделирования пептидов позволяет определять наиболее устойчивые конформации пептидов и отслеживать наиболее вероятные пути перехода между ними. Методика показала хорошие результаты, позволяя обрабатывать большие наборы данных и намного сократить расчетное время по сравнению с классическими методами анализа.

[1] Бабкина А.Е., Ефимов П.В. Тези доповідей Другої Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання -2010».- 2010.- С. 161

ЭМПИРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРЕДЕЛЬНОЙ МОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

Бахмет А.В., Ефимов П.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
pavel.v.efimov@univer.kharkov.ua

подавляющее большинство химических реакций протекает в растворах. Растворитель является не просто средой, а непосредственным участником процесса. Возрастающая роль неводных и смешанных растворителей в химических процессах заставляет искать количественные оценки сольватирующей способности растворителя.

К настоящему времени существует весьма широкий набор эмпирических шкал, характеризующих полярность растворителей. Большинство параметров полярности основаны на калориметрических или спектроскопических исследованиях. При этом, как правило, сравниваются свойства реперного соединения в стандартном и исследуемом растворителе. Анализ шкал полярности показывает, что сольватирующая способность растворителя не может характеризоваться одним параметром. Для электрохимии интерес представляют ионные системы, в том числе малые неорганические ионы. Поэтому в данном случае целесообразней использовать эмпирические параметры, которые бы в большей степени отражали взаимодействие ион-растворитель. Создание таких параметров возможно на основе данных о предельных ионных электрических проводимостях (λ^0). Такой подход имеет ряд преимуществ: нет необходимости проводить специальные исследования для определения искомым величин, можно использовать уже имеющиеся данные; определяемые значения λ^0 достаточно точны; величины λ^0 отражают взаимодействие иона с молекулами растворителя без использования инертного растворителя; данный подход дает возможность оценивать с единых позиций взаимодействие растворителя, как с катионами, так и с анионами; широкий класс ионов позволяет более тонко рассматривать те или иные свойства растворителя. Возможно использовать данный подход при различных температурах и давлениях, в смешанных растворителях.

В данной работе предлагается использовать в качестве оценки сольватирующей способности растворителей параметры эмпирических зависимостей λ^0 от различных факторов: радиусов ионов, температуры, состава растворителя. Проанализирована корреляция полученных параметров с известными величинами шкал полярности и физико-химическими свойствами растворителей. Полученные закономерности позволяют глубже понять взаимодействие ион-растворитель и могут быть использованы для оптимизации выбора электролитных систем и прогнозирования их физико-химических характеристик, а также послужить основой для более глубокого теоретического описания сольватационных процессов.

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ КАТАЛІТИЧНОГО АЦИДОЛІЗУ ЕПІХЛОРИДРИНУ

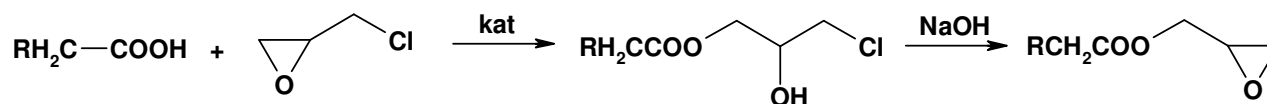
Бишкіна Т.Д., Беспалько Ю.М., Швед О.М.

Донецький національний університет

ejunya-5@mail.ru

Реакція оксиранів з нуклеофільними реагентами лежить в основі добування функціональних полімерних матеріалів, антикорозійних покриттів, лікарських речовин.

Найбільш зручною моделлю для вивчення механізму розкриття оксиранового циклу під дією нуклеофільних реагентів є реакція 1-хлор-2,3-епоксипропану (епіхлоргідрину) з карбоновими кислотами в присутності каталізаторів основної природи:



Попри вагоме практичне значення епоксидних мономерів та значну кількість робіт з цього питання, дані щодо впливу природи реагентів і каталізаторів дуже обмежені та залишаються неоднозначними.

Метою даної роботи є вивчення впливу структури карбонових кислот на їх реакційну здатність в реакції (1) в інтервалі температур 50÷80 °С.

Об'єктами дослідження обрані аліфатичні монокарбонові кислоти — оцтова, масляна, ізомасляна, гексанова та феноксиоцтова; каталізатором — триетиламін. Кінетику реакції вивчали в надлишку ЕХГ, що одночасно є і субстратом і розчинником.

Проведені дослідження дозволили встановити порядки реакції за кислотами та каталізатором, уточнити кінетичне рівняння реакції (1). Встановлено, що порядок за кислотою в надлишку ЕХГ дорівнює нулю, а за каталізатором — одиниці. Показано, що каталітичні константи швидкості зростають із збільшенням температури. Активаційні параметри практично не залежать від природи замісника у кислоті, проте найбільш суттєво природа замісника впливає на ентропію активації (S^\ddagger).

ПОКРАЩЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФТОРОПРЕНУ-3 (-CF₂CFCL-)_n

Ващук А. В., Кладніцка О. В., Бобраніцька Ю. О.

Національний авіаційний університет

alina.vaschuk@mail.ru

Фторопласти характеризуються широким діапазоном механічних властивостей, хорошими діелектричними властивостями, високою електричною міцністю, низьким коефіцієнтом тертя; стійкі до дії різних агресивних середовищ (дії соляної, сірчаної, азотної кислоти, «царської горілки», лугів) при кімнатній та підвищеній температурі, атмосферо-, корозійно- та радіаційностійкі, слабо газопроникні, негорючі або самозатухають при загорянні.

Погано розчинні або не розчинні в мінеральних органічних розчинниках, не розчинні у воді. Так, політрифторхлоретилен (фторопласт-3, дайфлон, кель F) розчиняється тільки в мезетилені і 2,5-дихлорбензотрифториді. По літературним даним матеріал при температурі мінус 269,3°C руйнується тільки при навантаженні 3000 кг/см².

Цінною якістю фторопласту-3 порівняно з фторопластом-4 є його практична нехолодотекучість і більш високі міцнісні показники. Ф-3 в закаленому стані, прозорий для видимого світла. Для інфрачервоних променів матеріал прозорий в межах довжин хвиль від 2 до 7,5 мкм. Має понижені діелектричні властивості і високі діелектричні втрати (порівняно з Ф-4), які обмежуються використанням цього полімеру в високочастотній техніці.

Однак, при низьких частотах він є цінним електроізоляційним матеріалом. Досить задовільні діелектричні властивості дозволяють використовувати його в якості діелектрика в техніці сильних токів в особливо важливих деталях і пристроях. Крім того, він не змочується і не набухає у воді, тому його діелектричні властивості не змінюються в умовах підвищеної вологості.

Але його низька механічна стійкість до зносу, викликає обмеження його використання в авіаційній техніці. Тому, викликає інтерес покращити механічні властивості шляхом введення наповнювача.

В якості наповнювача використовували скляні пустотілі сфери в кількості до 10 молярних часток. Отримані результати показали можливість ціленаправлено змінювати міцнісні властивості без суттєвих змін інших характеристик.

ПЕРСПЕКТИВИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАГАЛЬНОЇ АНТИОКСИДАНТНОЇ АКТИВНОСТІ В ХАРЧОВИХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Веселова Н.В., Євлаш В.В., Аксьонова О.Ф., Отрошко Н.О.
Харківський державний університет харчування та торгівлі
wnw91@mail.ru

Одним із негативних факторів, що впливає на здоров'я людини є вільні радикали. Доведено, що окиснення вільними радикалами негативно впливає на фізіологічний стан людини, викликаючи атеросклероз, серцево-судинні та онкологічні захворювання.

Радикали, що зустрічаються в організмі людини можна розділити на природні та чужорідні. Усі природні радикали, в свою чергу, поділяються на первинні, вторинні та третинні.

В організмі людини самостійно утворюються антиоксидантні системи, що відносяться до третинних радикалів – це різні біохімічні механізми, які забезпечують підтримання мінімальної кількості вільних радикалів.

З вільними радикалами, які утворюються внаслідок дії агресивних факторів, антирадикальна система людини самостійно впоратися не може. Крім того, слід зазначити, що під впливом забруднення навколишнього середовища, паління, нездорового образу життя власна система людини послаблюється та потребує підтримки.

Речовини, що уповільнюють або припиняють окиснення органічних сполук називаються антиоксиданти. Молекула антиоксиданту здатна сполучатися з вільним радикалом та ставити заслон руйнівній дії зайвого електрону.

Найважливішими природними антиоксидантами є: вітаміни А, С, Е, β-каротин, селен, біофлавоноїди (катехіни, антоціани, флавони, ізофлавоноїди тощо). Рослинні екстракти, вітаміни, амінокислоти, мінерали, мікроелементи мають антиоксидантні властивості, тому що входять до складу ферментів-антиоксидантів.

У сучасних умовах поряд з класичними методами оцінки якості продуктів великого значення набуває визначення антиоксидантної активності харчових систем.

Для визначення загальної антиоксидантної активності використовують різні хімічні та фізико-хімічні методи, найчастіше засновані на прямому чи непрямому вимірюванні швидкості або повноти реакції окиснення. Більшість з цих методів потребують значних економічних витрат і часу. У зв'язку з цим в останні роки багато уваги приділяється методиці кулонометричного титрування з електрогенерованим бромом. Вона заснована на здатності брому реагувати з більшістю біологічно-активних речовин, що мають антиоксидантну активність. Цей метод доволі простий у використанні, не потребує спеціального обладнання і може бути застосований для великої групи харчових систем.

Метою нашого дослідження була апробація методу кулонометричного титрування для визначення загальної антиоксидантної активності різних харчових систем.

Об'єктами дослідження були обрані напої з великою антиоксидантною активністю: какао, червоні сухі вина та настої чорної смородини.

У какао-бобах, з яких виготовляється какао-порошок міститься цілий ряд сполук із антиоксидантною активністю. До складу какао-порошку входить важлива фізіологічно активна речовина теобромін та сильний антиоксидант транс-ресвератрол, який володіє антиканцерогенними та антисклеротичними діями. Доведено, що більша кількість складових какао-порошку, які мають антиоксидантну дію, не переходять до водного розчину.

Червоні сухі вина прийнято вважати корисними, вміст антиоксидантів у них більше, ніж у білому та рожевому винах. Це пов'язано з тим, що виноградна шкірочка, яка є джерелом антиоксидантів, приймає участь майже на всіх стадіях технологічного процесу їх виготовлення. Антиоксидантний комплекс представлений різними поліфенольними сполуками, які поділяються на дубільні (таніни або таніди) та барвні речовини (антоціани). Визначено, що загальна антиоксидантна активність червоних сухих він не відповідає очікуваній, враховуючи кількості дубільних та барвних речовин.

Для настоїв чорної смородини основним компонентом, що має антиоксидантну активність, є аскорбінова кислота. Для визначення її внеску в загальну антиоксидантну активність додатково проводили кулонометричне титрування електрогенерованим йодом. Йод є більш слабким окисником, ніж бром. Так, наприклад, каротин, флаваноїди, вітаміни В₁, В₂, дубільні речовини, органічні кислоти не реагують із йодом та не вносять вклад у загальну антиоксидантну активність за йодом. Таким чином, під час проведених досліджень розраховані загальна антиоксидантна активність за бромом та йодом. На основі цих даних зроблено висновки про можливість використання методик кулонометричного титрування з різними титрантами.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЧАСТИЧНО ГИДРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ АМ1

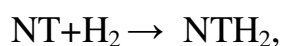
Герасимова М.В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

masher08@gmail.com

Современные исследования электронной структуры нанотрубок обычно опираются либо на метод Хюккеля, который вовсе не учитывает межэлектронного взаимодействия, либо на неэмпирическую теорию DFT. В DFT расчетах обычно ограничиваются сравнительно небольшими фрагментами нанотрубок, что не позволяет корректно учесть эффекты топологии. Учет трансляционной симметрии в принципе позволяет исследовать бесконечно большие структуры, однако реальные системы часто характеризуются определенными «сбоями» в геометрии, что невозможно учесть в таких подходах.

В настоящей работе используется альтернативный подход, основанный на полуэмпирической теории АМ1. По нашему мнению, такой метод позволяет ответить на ряд интересных вопросов, связанных с поведением электронной оболочки молекулы вследствие частичного нарушения системы π -сопряжения нанотрубки. В частности, нами рассматривалась модельная задача гидрирования нанотрубок различной топологии, которая может быть условно представлена в виде реакции



где множество структур NTH_2 характеризуется различными способами «выключения» углеродных атомов из цепи сопряжения. Оптимизация геометрии данных структур проводилась полуэмпирическим методом АМ1.

Показано, что процесс присоединения к нанотрубке двух атомов водорода выгоден энергетически (~ 1 эВ). Однако энергия гидрированной нанотрубки зависит как от ее топологии, так и от расположения тех атомов углерода, которые оказались исключенными из цепи сопряжения. Такой параметр как величина щели (ВЗМО-НСМО) не слишком чувствителен к последнему обстоятельству, хоть и зависит (как известно) от топологии нанотрубки. Рассмотрены также энергии нижайших электронных переходов указанных производных нанотрубок.

ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНИХ АЛЬГІНАТНИХ ПЛІВОК ЯК СИСТЕМ КОНТРОЛЬОВАНОГО ВИВІЛЬНЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ

Давідович І.С., Антонюк Н.Г., Бурбан А.Ф.

Національний університет „Києво-Могилянська академія”

i_kolesnik@yahoo.com

Останнім часом проводяться інтенсивні розробки і дослідження полімерних систем для контрольованого вивільнення лікарських препаратів. Пролонгована доставка ліків в організм у потрібних дозах дозволяє нівелювати багато недоліків перорального, ін'єкційного, інгаляційного та інших способів їх введення при використанні традиційних лікарських форм. Такими недоліками є токсичність і нестабільність препаратів, нерівномірна швидкість їх введення. Використання контрольованого вивільнення дозволяє планомірно і цілеспрямовано вводити в організм необхідну дозу препарату, що особливо важливо при терапії хронічних захворювань. Більше того, використовуючи полімерну форму лікарського препарату, можна варіювати час вивільнення від декількох годин до декількох місяців.

Полімерні плівки на основі поліелектролітів використовуються для лікування опіків і покращення загоєння ран. Отже, була розроблена методика одержання плівок на основі альгінату натрію методом йототропного гелеутворення подальшим висушуванням при 38° С. Для варіювання механічних властивостей змінювали час зшивання плівок солями Ca²⁺. При вивченні набрякання одержаних плівок встановлено, що найбільший ступінь набрякання характерний для плівок зшитих протягом 30 хв, при збільшенні часу зшивання до 120 хв ступінь набрякання зменшується від 1000% до 200%. Отже, для подальших досліджень використовували плівки з часом зшивання 2 години. Також було вивчено стійкість плівок при різних рН протягом 4 діб. Спостерігалася втрата маси на близько 25%.

Антисептичні лікарські засоби – етоній та декаметоксин – вводили в плівки адсорбцією з водних розчинів препаратів. Рівновага адсорбції досягається за 80 і 120 хв для етонію та декаметоксину відповідно. Досліджено десорбцію лікарських препаратів за температури 28° С та рН 7,4. Вивільнення етонію і декаметоксину відбувається за 2 години. Для пролонгованого вивільнення ліків альгінатні плівки модифікували поліелектролітами (хітозаном і гіалуроновою кислотою) методом «layer by layer». Зі збільшенням кількості нанесених поліелектролітних шарів від 1 до 6 збільшується час вивільнення лікарських препаратів від 5 до 36 годин.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 3-ГИДРОКСИХРОМОНА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ КАК СЕНСОРЫ НА ИОНЫ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

Дерека Б. А., Свечкарёв Д. А., Дорошенко А. О.

Научно-исследовательский институт химии ХНУ имени В. Н. Каразина

bodik@ukraastro.org

Рациональное природопользование является одним из основных приоритетов развития современного общества, ключевым моментом которого является контроль состояния окружающей среды и мониторинг потенциально опасных веществ в ноосфере. Одними из таких вредоносных веществ являются ионы тяжёлых металлов в разнообразных водных объектах. Одними из наиболее перспективных методов определения последних являются оптические методы, в частности, ратиометрические флуоресцентные методы. Использование таковых базируется на сравнении интенсивности флуоресценции при двух различных длинах волн до и после добавления аналита. Такой подход особенно ценен возможностью применения в сложных и неоднородных системах и простотой калибровки.

3-гидроксихромоны (ЗГХ) являются одним из классов веществ, которые, благодаря своим фотофизическим свойствам, могут быть использованы в качестве зондов в ратиометрическом флуоресцентном мониторинге. В молекулах этих веществ в возбуждённом состоянии протекает внутримолекулярный процесс фотопереноса протона (Excited State Intramolecular Proton Transfer – ESIPT) [1], который обуславливает наличие двух полос испускания в их стационарных спектрах флуоресценции, приписываемых свечению нормальной и фототаутомерной форм (рис. 1).

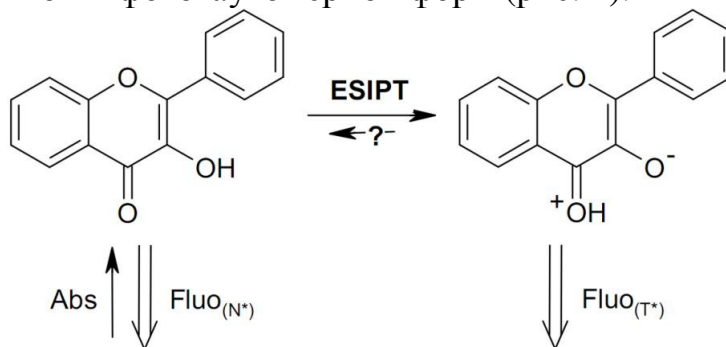


Рис. 1. ESIPT-процесс в молекуле флавонола – простейшего представителя семейства ЗГХ.

Как было установлено нами ранее [2], некоторые производные ЗГХ, содержащие гетероциклический заместитель в положении 2 хромонового кольца, проявляют высокую чувствительность к присутствию в растворе ионов металлов. Наиболее перспективным с практической точки зрения из исследованных соединений является 2-[4-(5-фенилоксазол-2-ил)фенил]-3-гидроксихромон. При изучении процессов комплексообразования последнего в модельной системе – растворе красителя в метаноле, он проявил чрезвычайно высокое сродство к

ионам ртути Hg^{2+} , характеризующееся $\lg K_1 = 7,9 \pm 0,2$ и пределом обнаружения последних $\sim 10^{-10}$ моль/л. Также была исследована чувствительность данного производного к ионам других переходных металлов, сходного размера и строения (Cd, Ni, Zn, Pb и др). Обнаруженные таким образом в модельном растворе высокий отклик и селективность на ионы Hg(II) поставили необходимость исследования применимости использования этого вещества для качественного и полуколичественного определения ионов ртути в водной среде.

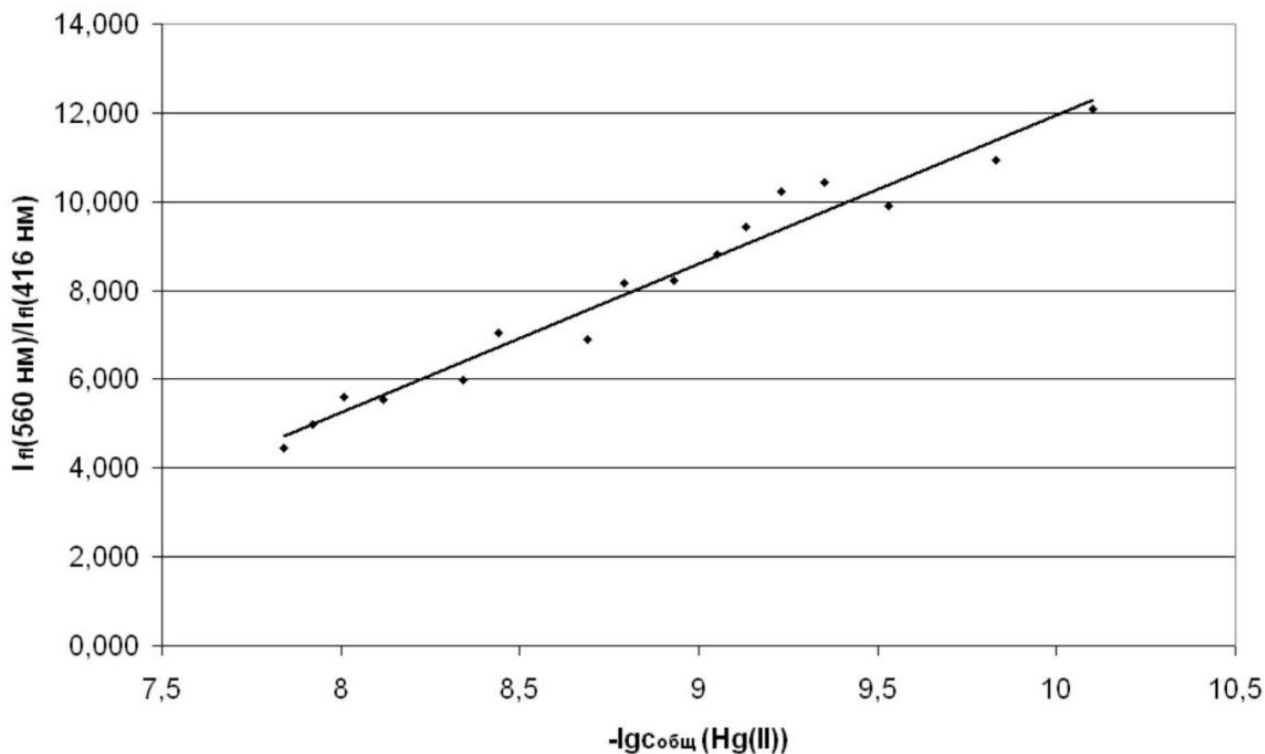


Рис. 2. Зависимость ратиометрического отклика исследуемого соединения, инкорпорированного в полимерную матрицу, в максимумах испускания двух форм от количества ионов Hg(II) в растворе

Для этого была исследована чувствительность и селективность этого соединения, инкорпорированного в полимерную пластифицированную матрицу, к ионам девяти различных металлов в воде. Избирательная чувствительность к ионам ртути в широком диапазоне концентраций в полимере, помещённом в водную среду, сохраняется (Рис. 2). Исследованы также обратимость полимерных плёнок, содержащих данный краситель, к различным ионам и влияние количества используемого пластификатора на величину отклика зонда. Обсуждаются преимущества данного детектора на ионы ртути по сравнению с существующими современными аналогами [3].

- [1] Sengupta P. K, Kasha M., *Chem. Phys. Lett*, 1979, **68**, 382-385
 [2] Svechkarev D., Dereka B., Doroshenko A., *J. Phys. Chem. A*, 2011, doi: 10.1021/jp110974n
 [3] Nolan E. M., Lippard S. J., *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 3443-3480

НОВЫЕ АРС ТСNQ С КАТИОНАМИ НА ОСНОВЕ 1-(2-ПИРИМИДИЛ)ПИПЕРАЗИНА

Жилиёва М.Ю., Зиолковский Д.В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
Mariya.Zhilieva@gmail.com

Анион-радикальные соли (АРС) 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (ТСNQ) являются одними из наиболее изученных органических проводящих соединений и находят практическое применение в качестве материалов для электроники и сенсорной техники. Благодаря варьированию катионов, входящих в состав АРС можно получать вещества с широким спектром электрофизических свойств, в частности - металлы, полупроводники и диэлектрики. Несмотря на это, с достаточной точностью предсказать свойства новых соединений до сих пор невозможно. Особенно это касается свойств, связанных со спиновым упорядочением. Известно, что на основе АРС ТСNQ были получены одни из первых органических ферромагнетиков[1]; нами ранее были получены интересные результаты о возможности реализации состояний типа спиновых лестниц в данных солях[2], поэтому их исследование и получение новых АРС остаются актуальными. В предыдущих наших исследованиях были исследованы АРС с катионами на основе различных производных гетероциклических аминов, в ходе данной работы целью являлось получение и изучение свойств АРС с катионами на основе 1-(2-пиримидил)пиперазина (PmPpz).

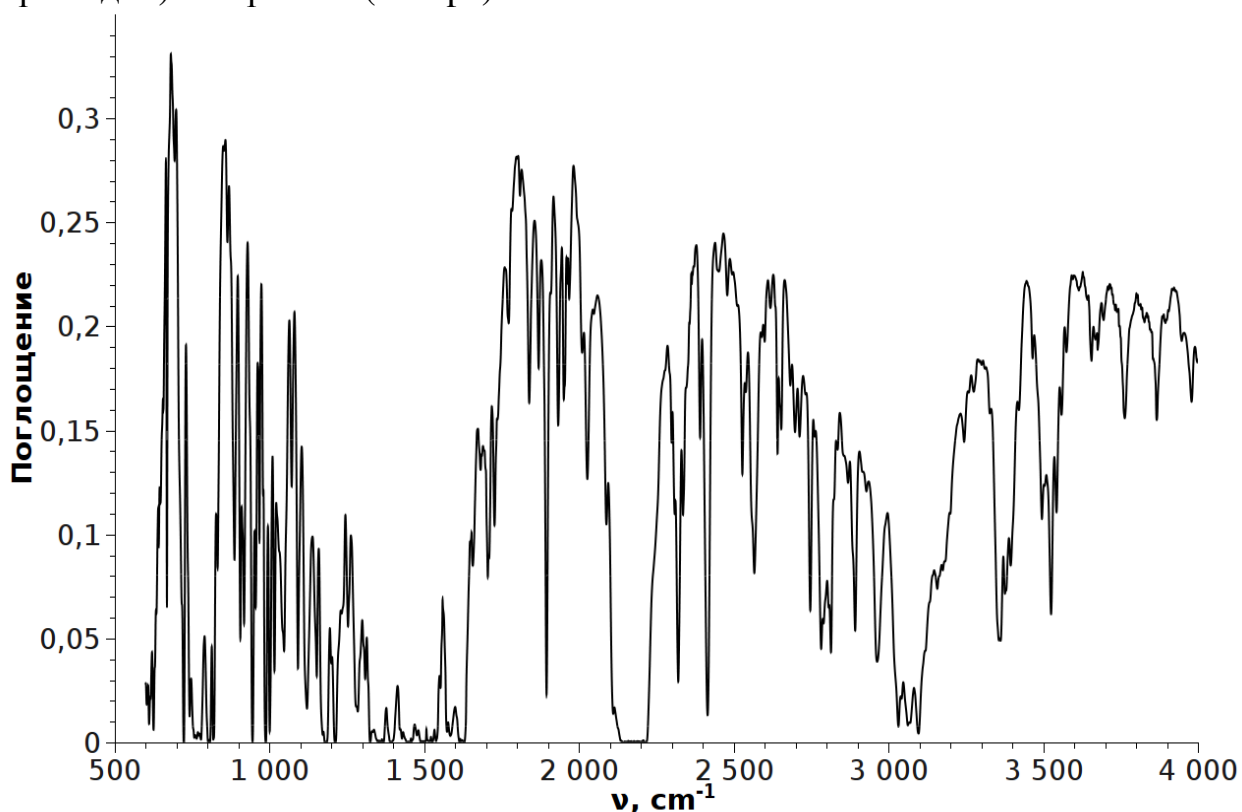
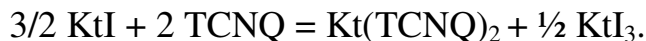


Рис. 1. ИК-спектр полученной АРС

В ходе работы были получены промежуточные соли $[N\text{-MePmPpz}]I$ и $[N\text{-EtPmPpz}]I$, которые далее использовались для синтеза целевых APC по стандартной [3] схеме:



Осадки APC выделялись из маточного раствора и перекристаллизовывались из ацетонитрила для получения монокристаллов, пригодных для дальнейшего исследования.

Полученные образцы исследовались ИК-спектроскопически, измерялась электрическая проводимость.

Исходя из структуры катиона можно было ожидать низкой электрической проводимости данных APC, что подтвердилось резистивными измерениями и анализом спектральных данных.

Так как строение катионов данных APC способствует образованию пространственно-разделенных стопок частиц TCNQ, интересным является определение кристаллической структуры и дальнейшее изучение анизотропии электрических, оптических свойств, а также магнитной восприимчивости полученных солей.

[1] Ueda K., Sugimoto T., Endo S., Toyota N., Kohama M., Yamamoto K., Suenaga Y., Morimoto H., Yamaguchi T., Munakata M., Hosoito N., Kanehisa N., Shibamoto Y. and Kai Y., 1:2 TCNQ/TCNQ- mixed salts exhibiting ferromagnetic behavior at room temperature/*Chemical Physics Letters*, **1996**, 261, 295-300.

[2] Radvakova A., Ziolkovskiy D. V., Kajnakova M., Laskowska B., Barszcz B., Graja A., Starodub V. A. and Feher A. (N-Me-2,6-di-Me-Pz)(TCNQ)₂ - genuine organic anion-radical salt: a spin-ladder/*Journal of Physics: Condensed Matter*, **2009**, 21, 175405 (6pp)

[3] Melby L.R., Harder R.J., Hertler W.R., Mahler W., Benson R.E. and Mochel W.E. Substituted Quinodimethans. 2. Anion-radical Derivatives and Complexes of 7,7',8,8'-Tetracyanoquinodimethan/*J Am Chem Soc*, **1962**, 84, 3374-3387.

ЛОКАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ. НЕДИАГРАММНЫЙ ПОДХОД

Захаров А.Б.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
anton.b.zakharov@univer.kharkov.ua

Расчет оптических свойств молекул требует точного учета эффектов электронной корреляции (ЭК). Современные неэмпирические теории, которые хорошо себя зарекомендовали в решении этой проблемы, являются чрезвычайно дорогостоящими в вычислительном плане. Поэтому, перспективными представляются полуэмпирические подходы к учету ЭК. В настоящей работе исследуются возможности π -электронного варианта теории связанных кластеров CCSD (Coupled Clusters Singles and Doubles). Нами реализован т.н. локальный вариант теории, в котором вводится понятие радиуса корреляции – величины характеризующей расстояние, на котором межэлектронное взаимодействие становится незначительным. В рамках предложенного нами одноэлектронного базиса CUE (covalent unbonded ethylenes) [1] таким параметром может служить расстояние между этиленовыми фрагментами молекулы. В соответствии с этим можно выделить локальные (L), соседние (NR), «через фрагмент» (NNR) возбуждения, и т.д. (рис.1).

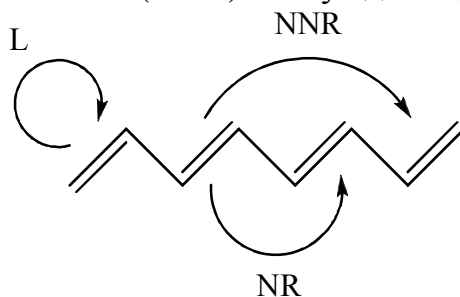


Рис. 1. Типы возбуждений в теории CUE.

В рамках разрабатываемого подхода были проведены тестовые расчеты энергии корреляции для разных радиусов, результаты приведены в таблице ниже.

Табл. 1. Рассчитанные значения удельной энергии корреляции (эВ)
для транс-полиенов

	10	12	14	16	18	20
L	-0.109	-0.106	-0.103	-0.101	-0.099	-0.098
NR	-0.160	-0.158	-0.156	-0.155	-0.154	-0.153
NNR	-0.177	-0.176	-0.176	-0.175	-0.175	-0.175
NNNR	-0.181	-0.181	-0.181	-0.181	-0.181	-0.181
Full	-0.182	-0.182	-0.183	-0.183	-0.184	-0.184

Развиваемый нами недиаграммный подход призван сократить машинное время расчета системы, за счет исключения возбуждений, находящихся за

пределами радиуса корреляции, и вносящего относительно небольшой вклад в ЭК. В основе этого метода лежит прямое использование правил Слейтера [2].

Исходя из результатов, представленных в таблице 1, можно сделать вывод, о том, что даже для таких сложных квазиодномерных систем, как полиены, можно достаточно точно рассчитать π -электронную энергию опираясь на идею локальности корреляционных эффектов. Это обстоятельство дает надежду на адекватное описание электрических свойств протяженных (нано)систем, которые недоступны дорогостоящим неэмпирическим подходам.

В связи с этим были проведены расчеты удельных средних поляризуемостей конденсированных углеводородов, потому как эти системы подобны углеродным нанотрубкам, которые являются на сегодняшний день одними из самых интересных объектов для создания высокоточной оптической аппаратуры.

Табл. 2. Рассчитанные значения средней удельной поляризуемости (а.е.) для конденсированных углеводородов

	бензол	нафталин	антрацен	тетрацен	пентацен	гексацен	гептацен
N	6	10	14	18	22	26	30
L	4.60	5.40	6.45	7.51	7.94	8.51	9.08
NR	4.18	5.21	6.13	6.41	6.72	7.10	7.47
NNR	4.18	5.18	5.90	6.40	6.75	7.03	7.29
NNNR	4.18	5.18	5.85	6.56	7.07	7.28	7.43
Full	4.18	5.18	6.05	6.86	7.54	8.01	8.34

Приведенные расчеты показывают оправданность локальной теории ЭК, при этом время расчета с уменьшением радиуса корреляции значительно сокращается, так как не учитываются возбуждения, дающие малые вклады в полную энергию системы.

[1] А.Б.Захаров, В.В.Иванов, Простой орбитальный базис для π -электронных расчетов поляризуемостей и гиперполяризуемостей сопряженных систем // Журнал структурной химии (принято к публикации).

[2] A. Szabo, N.S. Ostlund. Modern quantum chemistry, Dover Publications inc., New York, 1996.

DYNAMIC STRUCTURE OF ACETONITRILE, DIMETHYL SULPHOXIDE AND METHANOL: MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS*Ivlev A. S., Kalugin O. N.*V. N. Karazain Kharkiv National University
onkalugin@gmail.com

The objective of this work is to present a new view on the microscopic structure and particle dynamics in well known non-aqueous solvents, namely acetonitrile (AN), dimethyl sulphoxide (DMSO) and methanol (MeOH). Among the different kinds of correlation functions the space-time van Hove correlation function defined by

$$G(\mathbf{r}, t) = 1/N \left\langle \sum_i \sum_j \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle$$

plays a key role in theoretical description and experimental analysis of dense fluids.

The interest to $G(\mathbf{r}, t)$ is twofold. First, van Hove correlation function separates into two parts, the self $G_s(\mathbf{r}, t)$ and distinct $G_d(\mathbf{r}, t)$ correlations functions that allows one to analyze separately a single particle dynamics and cooperative effects in particle dynamics due to intense interactions in polar liquids. Secondly, the van Hove space time correlation function is characterized by well understandable limits. At the initial time the static function $G_d(\mathbf{r}, 0)$ is proportional to the radial distribution function, $G_d(\mathbf{r}, 0) = \rho g_{ij}(\mathbf{r})$. In this research the information about different kind of space and time correlations functions were obtained by using molecular dynamics (MD) simulations.

An example of the distinct part of the van Hove functions for the pairs of intermolecular interacting site of the solvent molecules are shown in Fig. 1.

The microscopic structural and dynamic characteristics of the molecular systems under consideration are discussed in connection with the results of experimental vibrational (IR, Raman) spectra.

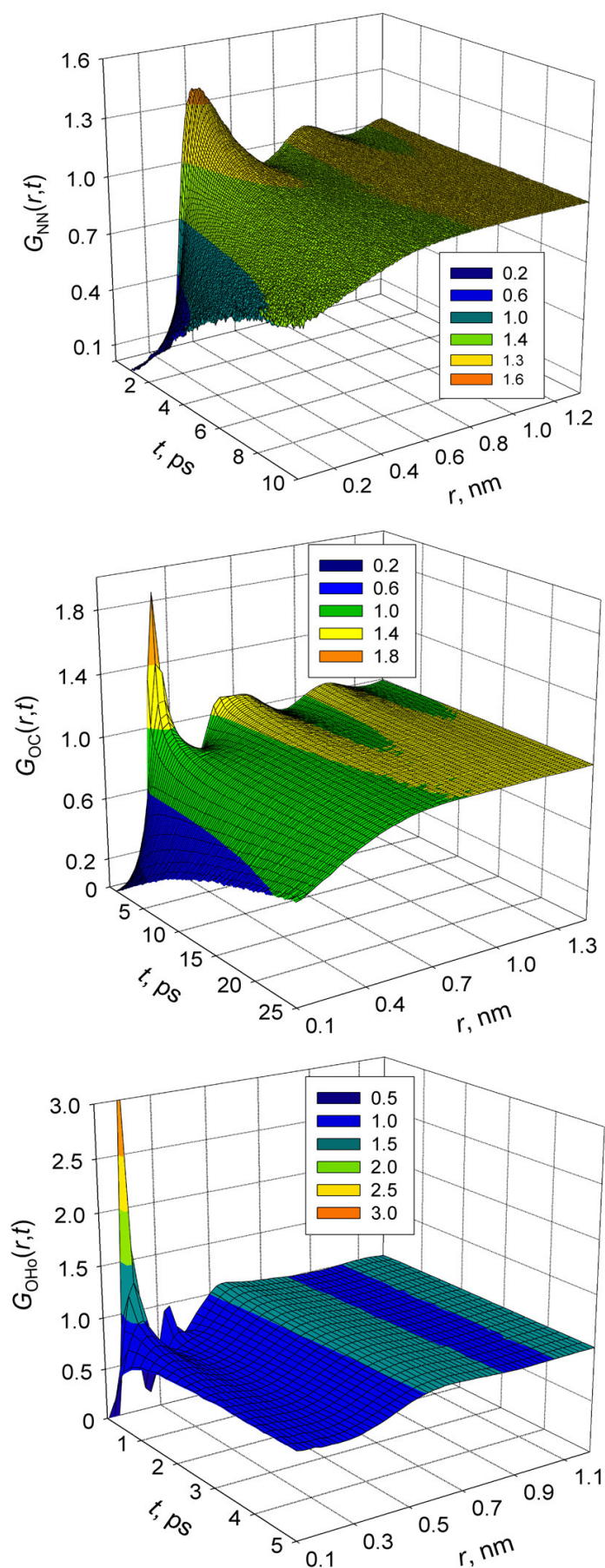


Fig 1. Atom-Atom time-space correlations in AN (up), DMSO (middle) and MeOH (bottom).

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Кирсанов К.Г., Луговая А.А., Михальчук В.М.

Донецкий национальный университет

kirsanov_kira@mail.ru

При использовании полимерных материалов важным фактором является их устойчивость к термоокислительным процессам. Этим определяются температурный диапазон и длительность эксплуатации полимеров и композитов.

В данной работе объектом исследования были эпоксидно-силоксановые композиты на основе эпоксидного олигомера (УП-650Т или EPONEX 1510) и ангидридного отвердителя (*изо*-метилтетрагидрофталевый ангидрид). В качестве ускорителя реакции отверждения использовались ацетилацетонаты Fe(III), Co(III), Ni(II), Cr(III). Композиты содержали 3% силоксанового наполнителя, полученного *in situ* золь-гель методом из тетраэтоксисилана и 3-глицидоксипропилтриэтоксисилана.

Оценка устойчивости к термоокислительной деструкции может быть проведена при постоянной температуре (например, изотермическое старение), но при использовании такого способа испытания занимают много времени и не дают полного представления о поведении полимерного материала при нагревании в окислительной среде.

Экспрессным методом, позволяющим оценить деструкционные процессы в полимере в широком интервале температур является дериватография: при нагревании образца от 20 до 900 °С с заданной скоростью синхронно регистрируются масса образца, скорость потери массы и тепловые эффекты.

Характер полученных кривых позволяет судить о сложности процесса, а их анализ дает возможность определить температурные параметры термостабильности. Установлено, что по данным показателям наиболее устойчивыми к термоокислительной деструкции являются полимеры и композиты, полученные с использованием в качестве ускорителя ацетилацетоната хрома.

Определение при нескольких скоростях нагрева температур, соответствующих максимальной скорости потери массы позволяет оценить эффективную энергию активации деструкции методом Киссинджера. Показано, что наибольшие значения энергии активации имеют системы, полученные с использованием ацетилацетоната хрома.

Оценить деградацию полимерных материалов в широком диапазоне степеней превращения позволяют изоконверсионные методы. Поэтому методом *Vyazovkin and Wight* получены зависимости эффективной энергии активации термоокислительной деструкции исследуемых полимерных материалов от степени конверсии.

Так же, как и определенные методом Киссинджера, средние значения энергии активации деградации в области плато выше для композитов на основе эпоксидной смолы УП-650Т, чем на основе EPONEX 1510.

Наиболее устойчивыми к термоокислительной деструкции являются полимеры и композиты, полученные в присутствии ацетилацетоната хрома, так как они имеют самые низкие выходы золь-фракции и самые высокие значения температурных параметров термостабильности, эффективной энергии активации деструкции.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТА (5/6) ДЛЯ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОПЕНТАНА И ЦИКЛОГЕКСАНА В РАСТВОРАХ МЕТАВАНАДИЕВАЯ КИСЛОТА – СЕРНАЯ КИСЛОТА

Коробченко М.А.¹, Волкова Л.К.², Михальчук В.М.¹

¹ Донецкий национальный университет

² Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л. М. Литвиненко НАН Украины
mary-90@yandex.ru

Показано, что растворы метаванадиевой кислоты ($[HVO_3] = (4,1 - 5,4) \cdot 10^{-2}$ моль/кг) в 93 %-ной серной кислоте окисляют насыщенные углеводороды (RH) при температуре 40°C. В этой системе, согласно литературным данным, наиболее вероятной активной частицей является диоксованадиевый катион VO_2^+ [1]. Предыдущие исследования показали, что «эффект (5/6)» – отношение констант скорости реакций циклопентана и циклогексана – чувствителен к природе реагента и структуре переходного состояния [2].

Цель настоящей работы – изучить температурную зависимость эффекта (5/6) в системе $HVO_3 - 93\% H_2SO_4$:

$$(5/6) = (1,2 \cdot k_5/k_6) = (1,2 \cdot A_5/A_6) \cdot \exp[(E_6 - E_5)/RT], \quad (1)$$

где индексы 5 и 6 относятся к $c-C_5H_{10}$ и $c-C_6H_{12}$ соответственно, а множитель 1,2 позволяет отнести эффект (5/6) к одной усредненной связи C–H как в циклопентане, так и в циклогексане.

Реакции изучали с двумя субстратами (конкурентный вариант кинетического распределительного метода Рудакова [3]): одновременно циклопентан и циклогексан в реакторе типа утка, а также с метаном как внутренним стандартом. Убыль циклоалканов в газовой фазе над раствором при $[HVO_3] \gg [RH]_p$, а $[RH]_p \leq 10^{-6}$ М, контролируемая методом ГЖХ, описывается уравнениями:

$$-(d[RH]_r/d\tau) = k_\lambda \cdot [RH]_r, \quad k_\lambda = k \cdot [HVO_3]/(1 + \alpha \cdot \lambda), \quad \alpha = [RH]_r/[RH]_p, \quad (2)$$

где k_λ – наблюдаемая (измеряемая) константа скорости псевдопервого порядка, k – жидкофазная константа скорости второго порядка, α – коэффициент равновесного распределения субстрата между газом (г) и раствором (р), $\lambda = V_r/V_p$ – отношение объемов двух фаз в реакторе, который интенсивно встряхивается. Отношение k_λ^5/k_λ^6 рассчитывали двумя способами.

1) По текущим концентрациям циклопентана и циклогексана

$$\lg[c-C_5H_{10}]_r = (k_\lambda^5/k_\lambda^6) \cdot \lg[c-C_6H_{12}]_r + \text{const} \quad (3)$$

находили соответственно величины k_λ^5/k_λ^6 (рис. 1, линия 1). Зависимость (3) следует из уравнений (2) для $c-C_5H_{10}$, $c-C_6H_{12}$ и не содержат времени и $[HVO_3]$.

2) Из уравнения (2) по текущим концентрациям каждого из реагирующих субстратов находили значения k_λ^5 , k_λ^6 (рис. 1, линии 2, 3), а затем их отношение k_λ^5/k_λ^6 . В изученной области 40–90°C результаты расчета величин k_λ^5/k_λ^6 двумя способами сходятся между собой с ошибкой не более $\pm 10\%$. Эффект (5/6) определяли по уравнению:

$$(5/6) = 1,2 \cdot (k_{\lambda}^5 / k_{\lambda}^6) \cdot (1 + \alpha_5 \cdot \lambda) / (1 + \alpha_6 \cdot \lambda). \quad (4)$$

Величины α для 93 %-ной серной кислоты определяли по данным [3].

Установлено, что с ростом температуры от 40 до 90°C величина эффекта (5/6) растет от 0,19 до 0,46. По уравнению (1) определены активационные параметры: $(E_6 - E_5) = -18 \pm 3$ кДж/моль, $\lg(1,2A_5/A_6) = 2,2 \pm 0,4$. Найденные в этой работе отрицательные значения $(E_6 - E_5)$ позволяют отнести активную частицу VO_2^+ к группе катионов Pd^{2+} , NO_2^+ , SO_3H^+ , OH^+ , для которых наиболее вероятен механизм электрофильного замещения.

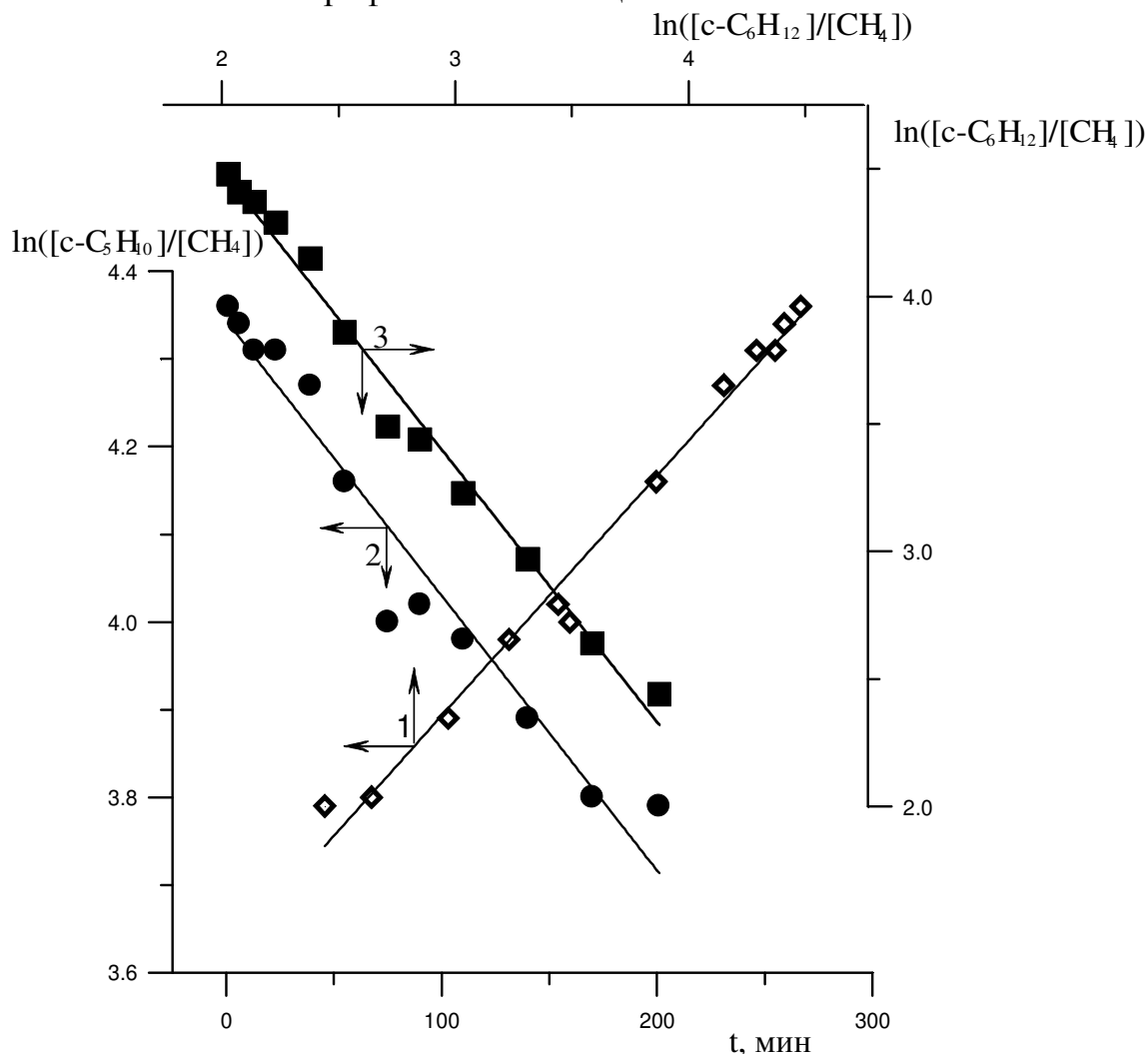


Рис. 1. Кинетика реакций циклопентана (линия 2) и циклогексана (линия 3) в растворе $5,4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг HVO_3 – 93,6 % мас. H_2SO_4 при 90°C. Линия 1 – иллюстрация выполнения уравнения (3) для этой пары субстратов.

[1] А.А. Ивакин, А.А. Фотиев Химия пятивалентного ванадия в водных растворах. / Труды ин-та химии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1971, вып. 24.

[2] Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. – К.: Наук. думка, 2002.

[3] Е.С. Рудаков. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. – К.: Наук. думка, 1985.

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРЕКУРСОРОВ НА
МОРФОЛОГИЮ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКО Lu_2O_3** *Косьянов Д.Ю.¹, Дулина Н.А.²*¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина² НТК "Институт монокристаллов" НАНУ*Kosjanovdenis@rambler.ru*

В последнее время во всем мире активно ведется разработка мокрых химических методов синтеза ультрадисперсных порошков оксидов редкоземельных элементов, в том числе Lu_2O_3 . Это обусловлено тем, что данные порошки представляют особый интерес для получения наноломинофоров, высокоплотных радиационно-чувствительных экранов, оптической прозрачной керамики, детекторов ионизирующего излучения и оптических элементов [1-3]. Поскольку области практического применения определяют необходимость получения порошков с различными морфологическими характеристиками, то особую актуальность на сегодняшний день приобретает задача управления формой и размером ультрадисперсных частиц Lu_2O_3 . Кроме этого в литературе слабо освещены вопросы влияния условий синтеза на процессы формирования карбонатных прекурсоров и нанокристаллических порошков Lu_2O_3 , что и явилось целью нашей работы.

Ультрадисперсные кристаллические порошки Lu_2O_3 были получены методом химического со-осаждения с последующей термической обработкой. Осаждение проводилось из растворов нитратов при использовании в качестве осадителя гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 .

Установлено, что в зависимости от молярного соотношения реагентов (R) $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Lu}^{3+}$ в процессе осаждения могут формироваться прекурсоры оксида лютеция с различным химическим и фазовым составом, размером и морфологией частиц, степенью их агломерации. Прекурсор и продукты его прокаливания были охарактеризованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа. Изучено влияние фазового и химического состава прекурсоров на форму и размер частиц Lu_2O_3 . Определено, что низкотемпературная кристаллизация при температуре 1000°C аморфно-кристаллического прекурсора $\text{LuOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к формированию монокристаллических монодисперсных слабоагломерированных частиц Lu_2O_3 изометрической формы с диаметром 50-70 нм. Установлен эффект памяти формы, который состоит в наследовании частицами Lu_2O_3 пластинчатой морфологии кристаллического прекурсора $(\text{NH}_4)_x\text{Lu}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с линейными размерами (10×15) мкм².

[1] Lu J., Takaichi K., Uematsu T. et al. Appl. Phys. Lett. - 2002. No.23. - P. 4324.

[2] Peters R., Krankel C., Petermann K. et al. Opt. Expr. - 2007. No.17. - P. 70-75.

[3] Lempicki A. et al. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. - 2002. No.11. - P. 488-579.

АНТИОКСИДАНТНОЕ ДЕЙСТВИЕ СМЕСЕЙ ФЕНОЛ – ХИНОН ПРИ ОКИСЛЕНИИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ КИСЛОТ

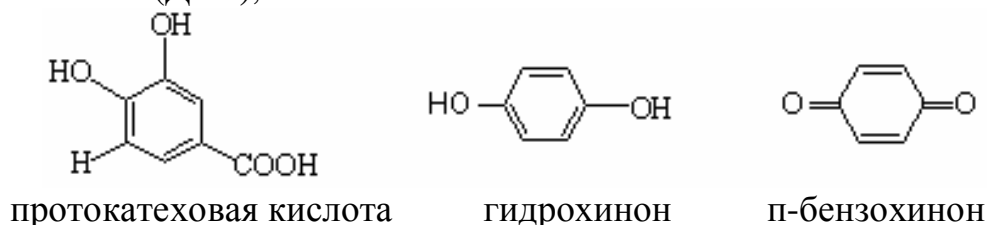
Кухарук Е.В., Филиппенко Т.А., Грибова Н.Ю.

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины
gribovanataliya2007@rambler.ru

Растительные масла (оливковое, подсолнечное и др.) а также продукты питания, содержащие их (маргарин, майонез) являются уникальным источником триглицеридов полиненасыщенных жирных кислот (линоленовой, олеиновой и линолевой), которые являются незаменимыми. Сохранение качества, пищевой и витаминной ценности данных природных ресурсов является важной практической задачей. Согласно современным физико-химическим и биохимическим исследованиям, наиболее эффективным и экологически безопасным решением проблемы защиты ПНЖК от окисления кислородом является использование в рецептуре продуктов питания фенольных соединений растительного происхождения [1, 2]. Природные фенолы обладают выраженными антиоксидантными свойствами в живых организмах (*in vivo*) и модельных системах (*in vitro*), при этом продуктами превращения фенолов являются соответствующие хиноны. Исходя из близости строения этих соединений и взаимосвязанности их метаболизма, предполагается, что хиноны в ходе различных биохимических реакций вновь превращаются в фенолы. Такие превращения и их следствия в стабилизированных фенольными соединениями продуктах питания практически не изучены.

Целью данной работы стало исследование антиоксидантной активности природных фенолов и искусственно составленных смесей фенол-хинон при окислении мягких маргаринов.

В исследовании использовали маргарин «Рам» (ГОСТ 52100 - 2003) и «Слойка» (ГОСТ 4465:2005). Автоокисление маргаринов проводили при температуре 293К в условиях свободного доступа света и воздуха в слое толщиной 5 мм. В качестве антиоксидантов применялись природные фенольные соединения: представители фенолкарбоновых кислот (ФКК), диоксибензолов (ДОБ), хиноны.



Фенолы в виде спиртовых растворов вводились при перемешивании в размягченные при 313К образцы маргаринов. За кинетикой процесса окисления следили в периодически отбираемых пробах маргарина по изменению пероксидных чисел (ПЧ), которые определялись йодометрическим методом и выражались в % I₂.

Антиоксидантну активність (АОА) фенолов, хинонов і їх смесей характеризували величиною τ/τ_0 (де τ - час, за який в маргарині з добавкою антиоксиданта, досягалося пероксидне число рівне 0,5% I_2 , τ_0 - аналогічна величина для контрольної зразка маргарина без добавок). Антиоксидантне діє фенольних сполучень і їх смесей з хинонами порівнювалося з антиоксидантним дієм іонола, який знаходить застосування в харчовій промисловості.

На даному етапі дослідження встановлено, що введення в склад маргаринів фенолів призводить в тій або іншій ступені до затримання процесів їх окислювальної порчі і, відповідно, до продовження показників їх якості. Хинони не інгібують процес окислення маргарина. Однак суміші хинон-фенол є більш ефективними антиоксидантами, ніж індивідуальні феноли.

Серед досліджуваних сумішей найбільш ефективною є суміш гідрохінон:*n*-бензохінон в співвідношенні 10:1, що обумовлено фізико-хімічними особливостями взаємодії компонентів суміші. Фенол є донором електронів і протонів, а хинон – акцептором. В спиртовому розчині дані сполучення утворюють комплекси, що містять високореакційні частинки семихінонового типу [3]. Квантово-хімічними методами аналізу встановлено, що спинова густина на атомі вуглецю реакційного центру (група О-Н) семихінона вище, ніж на атомі вуглецю групи О-Н фенола. Таке перерозподілення електронних густин призводить до змін антиоксидантних властивостей молекул, внаслідок зменшення міцності зв'язу О-Н в семихіноні.

Протокатехова кислота в суміші з відповідним хиноном мала кілька менше, ніж попередня суміш, антиоксидантним дієм. Однак, враховуючи біохімічні переваги протокатехової кислоти і її хинона, можна вважати, що при зберіганні маргарина доцільно застосувати цю суміш.

[1] Kikuzaki H. Antioxidant Properties of Ferulic Acid and Its Related Compounds // J. Agric. Food Chem. – 2002 – Vol. 50, № 7 – P. 2161-2168.

[2] Astrid von Gadow. Comparison of the Antioxidant Activity of Aspalathin with That of Other Plant Phenols of Rooibos Tea (*Aspalathus linearis*), α -Tocopherol, ВНТ, and ВНА // J. Agric. Food Chem. – 1997 – Vol. 45, № 3. – P. 632-638.

[3] Варламов В. Т. Енергія дисоціації зв'язу О-Н в гідрофеноксильних радикалах і вплив сольватації на кінетику реакцій з участю гідрохінонів і семихінонових радикалів// Известия Академії Наук, Сер. Хім. – 2005. – Т. 22, № 10. – С. 2244-2245.

ОСОБЛИВОСТІ КАТАЛІТИЧНОГО РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИКИСЛОТ В ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ МАНГАНУ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

Лехновський М.В., Колобова В.В., Дутка В.С.

Львівський національний університет імені Івана Франка
vika-foxy@bigmir.net

Органічні пероксикислоти (ПК) належать до нестабільних сполук, оскільки навіть при кімнатній температурі здатні розкладатися з високими швидкостями. Розкладання ПК часто перебігає за декількома механізмами одночасно, причому зі співмірними швидкостями, тому вивчення та аналіз таких процесів утруднене. При нагріванні в органічних розчинниках ПК розкладаються за радикальним механізмом. Найбільшою мірою на стійкість ПК впливають йони металів змінного ступеня окиснення. Механізм реакції каталітичного розкладу включає в себе почергове окиснення-відновлення йону металу-каталізатора, в ході якого беруть участь молекули ПК. Нами встановлено, що каталітична активність йонів металів змінного ступеня окиснення зменшується в ряду: $Mn^{+2} > Co^{+2} > Ce^{+3} > Cr^{+3} > Ni^{+2} > Cu^{+2}$. Найвищою каталітичною активністю, яку характеризували відношенням сумарної константи швидкості каталітичного розкладу (k) до концентрації йона металу-каталізатора (C_k) володіють йони Mn^{+2} , тоді як каталітична активність йонів Co^{+2} більш як в 3 рази нижча. В ході реакції каталітичного розкладу ПК в присутності солей Мангану спостерігається зміна ступеня окиснення Mn^{+2} до вищих ступенів перетворення (Mn^{+4} , Mn^{+6}), чим, очевидно, і можна пояснити високу каталітичну активність цього каталізатора. Каталітичний розкладу ПК, який викликають йони Co^{+2} чи йони Ce^{+3} супроводжується зростанням ступеня окиснення йону металу-каталізатора на одиницю. На величину сумарної константи швидкості каталітичного розкладу значний вплив має розчинник, в якому проводиться процес. Так, в діоксані при 303 К числове значення k рівна $15,9 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, тоді як за цих же умов в розчині пропанолу-2 величина сумарної константи розкладу в присутності манган ацетату рівна $70,1 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. За температурною залежністю k було обчислено сумарні енергії активації реакції ($E_{ак}$) каталітичного розкладу ПК в присутності манган ацетату. Слід відзначити, що числові значення $E_{ак}$ залежать від реакційного середовища, в якому проводили реакцію. В ацетоні числове значення $E_{ак}$ для реакції каталітичного розкладу ПК, який викликається йонами Mn^{+2} складає 39,0 кДж/моль, тоді як в діоксані енергія активації досліджуваного процесу значно вища і складає 70,1 кДж/моль.

З метою пошуку стабілізаторів розчинів ПК були проведені досліди, в ході яких в реакційні суміші вводили комплексоутворювачі, які б з йонами Mn^{+2} могли утворювати сильні комплекси – неактивні в реакції каталітичного розкладу. Як стабілізатори були апробовані: α -піколінова кислота, 8-оксихінолін, трилон-Б та ін. Виходячи з отриманих результатів, найкращою стабілізуючою дією володіє α -піколінова кислота.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАЗОЛА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ВОДА-АЦЕТОН И ВОДА-ЭТАНОЛ

Лукавенко О.Н., Ельцов С.В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
eltsov@univer.kharkov.ua

Определены положения максимумов поглощения (ν^a) и флуоресценции (ν^f), а также стоксовы сдвиги ($\Delta\nu^{a-f}$, $\Delta\nu^{a-f} = \nu^a - \nu^f$) 2,5-дифенилоксазола (РРО), 2-(4-бифенил)-5-фенил-1,3-оксазола (ВРО) и 2- α -нафтил-5-фенил-1,3-оксазола (НРО) в системе смешанных растворителей вода-этанол, а также значения ν^f указанных люминофоров в системе вода-ацетон при 298.15 К.

Установлено, что для всех исследованных веществ значения ν^a практически не зависят от состава смешанного растворителя вода-этанол, тогда как величины ν^f и $\Delta\nu^{a-f}$ существенно изменяются. Для описания полученных зависимостей спектральных свойств люминофоров от состава растворителя проведен многопараметрический корреляционный анализ, основанный на принципе линейности свободных энергий сольватации. Для анализа использовались уравнения, включающие различное число параметров полярности растворителя, вытекающие из выражения:

$$Y = Y_0 + A_1\delta_H^2 + A_2E_T^N + A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_4 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1},$$

где Y – значение исследуемого свойства (ν^f или $\Delta\nu^{a-f}$) в данном растворителе; Y_0 – значение исследуемого свойства в инертном растворителе; n и ϵ – показатель преломления и диэлектрическая проницаемость растворителя; δ_H^2 – квадрат параметра растворимости Гильдебранда; E_T^N – нормализованный параметр полярности растворителя Райхардта; $A_1 \dots A_4$ – коэффициенты корреляции.

Проведенный анализ зависимости величин ν^f РРО, ВРО и НРО от свойств растворителя обнаруживает удовлетворительную корреляцию с параметром E_T^N в системе вода-этанол, а в системе вода-ацетон – с параметром δ_H^2 . Причем данные для РРО хорошо коррелируют с каждым из параметров (δ_H^2 или E_T^N) в обеих системах растворителей. При объединении данных по зависимости величин ν^f люминофоров, относящихся к разным системам растворителей, корреляция становится существенно хуже. Для всех трех исследованных люминофоров зависимости величин $\Delta\nu^{a-f}$ от состава растворителя в системе вода-этанол показывают неудовлетворительную корреляцию со свойствами растворителя при рассмотрении только одного из параметров δ_H^2 или E_T^N . Учет четырех указанных параметров полярности приводит к увеличению коэффициента корреляции до 0.95-0.99.

КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ИОННЫХ ПАРАХ R_4NBF_4

Мареха Б.А., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
bogdan.a.marekha@gmail.com

Концентрированные растворы тетрафтороборатов тетраалкиламмония (ТАА) в полярных апротонных растворителях широко применяются в различных электрохимических устройствах, в том числе в суперконденсаторах. Как было ранее показано [1], на равне с активно применяемым тетрафтороборатом тетраэтиламмония (Et_4NBF_4) перспективными электролитами являются также несимметричные соли вида Et_3RNBF_4 .

Ионная ассоциация является одним из важнейших явлений, обуславливающих поведение данных систем и требует детального теоретического описания. Нами ранее [2] была установлена проникающая структура ионных пар R_4NX ($R=Et, Bu$; $X=Br, BF_4$), в которых анион специфически взаимодействует с α -метиленовыми атомами водорода.

В данной работе при помощи *ab initio* квантово-химических расчетов с применением теории функционала плотности (DFT), а также теории возмущений второго порядка (MP2) исследованы оптимальные структуры ионных пар Et_3MeNBF_4 , Et_4NBF_4 и $Et_3(n-Pr)NBF_4$. В работе детально исследовано влияние способа учета электронных корреляций и базиса атомных орбиталей на топологию электронной плотности исследуемых ионных пар.

Установлено, что между атомами водорода α -С-Н групп алкильных остатков катиона ТАА и атомами фтора аниона BF_4^- образуются слабые водородные связи. Выполнен количественный квантово-топологический анализ водородных связей в рамках теории Бейдера “Атомы в молекулах”.

[1] E. Lust, A. Jones, M. Arulepp, J Solid State Electrochem 8, 2004, 488.

[2] Б.А. Мареха, Е.В. Лукинова, О.Н. Калугин, Вісн. Харк. нац. унів. Сер. Хім. 17(40), 2009, 88.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МОЛЕКУЛЫ ИНСУЛИНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Маркин А.А.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

antony.markin@gmail.com

В настоящее время достаточно остро стоит проблема сахарного диабета и его лечения. Препараты инсулина, поддерживающие уровень инсулина в организме человека, используются уже давно и имеют множество разновидностей и форм, однако конформационные изменения, происходящие с молекулами инсулина и инсулинового рецептора, остаются малоизученными.

Инсулиновый рецептор подробно исследован с помощью биохимических методов и технологии рекомбинантных ДНК. Он представляет собой гетеродимер, состоящий из двух субъединиц (α и β) в конфигурации б2-в2, связанных между собой дисульфидными мостиками. Обе субъединицы содержат много гликозидных остатков. Удаление сиаловой кислоты и галактозы снижает как способность связывать инсулин, так и активность этого гормона. Каждая из гликопротеиновых субъединиц обладает особой структурой и определенной функцией. α -субъединица целиком расположена вне клетки, связывание инсулина, вероятно, осуществляется с помощью богатого цистином домена. β -субъединица – трансмембранный белок, выполняющий вторую важную функцию рецептора, т. е. преобразование сигнала. Цитоплазматическая часть β -субъединицы обладает тирозинкиназной активностью и содержит участок аутофосфорилирования (Страйер, 1985). Считается, что и то и другое важно для преобразования сигнала и действия инсулина. Однако поведение рецептора при преобразовании сигнала, а также пространственные конформационные изменения во времени, происходящие с ним не удается исследовать с помощью биохимических и физико-химических методов анализа. Целью наших исследований является создание молекулярно-динамической модели молекулы инсулина и инсулинового рецептора, и исследование их взаимодействия в водной и водно-солевой средах (Березов, Коровкин, 1998).

Как известно, первичная структура белка определяет его нативную пространственную структуру и путь сворачивания (Кузнецова и др., 2005). Мерой стабильности структуры белка является свободная энергия, которая определяется его энтальпией, т.е. энергией взаимодействия атомов белка, и его энтропией, являющейся мерой числа конформаций, которым данное состояние белка может быть реализовано (Zacharias, 2010). Нативному состоянию белка отвечает минимум свободной энергии системы белок-растворитель. Данные об энергиях взаимодействия атомов, равно как и об энтропиях могут быть получены путем молекулярно-динамического моделирования молекул инсулина и инсулинового рецептора в различных средах (Kojic, 2008). Для этого считаем целесообразным применение пакета программ Gromacs для

операционной системы Debian GNU/Linux, используя данные рентгеноструктурного анализа как исходные для построения модели (Hinchliffe, 2003). Анализ полученных данных об энергиях даст возможность рассматривать изменения происходящие с молекулами инсулина и инсулинового рецептора во времени и с помощью программной визуализации создать реальную динамическую модель поведения данных молекул в водной и водно-солевой средах.

На данном этапе работы нами получена молекулярно-динамическая модель инсулина в водной среде. В дальнейшем планируется получение и исследование моделей инсулина и инсулинового рецептора в водно-солевой среде, создание реальной динамической модели поведения инсулина рецептора в крови человека.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ ЛИТИЙ БИС-(ОКСАЛАТО) БОРАТА В ЭТИЛАЦЕТАТЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 278.15-328.15 К

Медведев Е.Е., Панченко В.Г., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

forzamedvedev@i.ua

Электролитные растворы на основе неводных растворителей применяются в электрохимической промышленности. В частности этилацетат и смеси на его основе благодаря ряду физико-химических и электрохимических свойств широко используются при создании литий-ионных аккумуляторов [1]. Литий бис-(оксалато) борат (LiBOB) благодаря своей хорошей растворимости, высокой проводимости, термо- и электростабильности – уникальная соль для приготовления электролитных систем [2].

В работе представлены экспериментальные данные по электрической проводимости растворов LiBOB в этилацетате в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и диапазоне температур 278.15-328.15 К. Обработку полученных экспериментальных данных проводили с использованием уравнения концентрационной зависимости электрической проводимости Ли-Уитона для симметричных электролитов [3]. Значения предельной молярной электрической проводимости LiBOB в изученном диапазоне концентраций увеличиваются с ростом температуры. Политерма произведения Писаржевского-Вальдена не остается постоянной при температурах 278.15-328.15 К, что может свидетельствовать о наличии ион-молекулярных взаимодействий.

Константы образования ионных пар достаточно большие и мало изменяются с ростом температуры. Экспериментальные константы ассоциации не совпадают с теоретически рассчитанными по уравнению Эбелинга [4] (1):

$$K_A^{coul} = 8\pi a^3 \frac{N_A}{1000} \sum_{m=2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m)!(2m-3)} \quad (1)$$

Последнее свидетельствует о наличии некулоновского взаимодействия в процессе ассоциации ионов, связанного с процессами ионной сольватации. Для определения некулоновского потенциала взаимодействия использовали модель парного межйонного потенциала [5] (2):

$$U_{ij}(r) = \begin{cases} \infty, & r < a_{ij} \\ u_{ij}^{coul}(r) + d_{ij}(r), & a_{ij} \leq r \leq R_{ij} \\ u_{ij}^{coul}(r), & r > R_{ij} \end{cases} \quad (2)$$

Квадратичный потенциал рассчитывали по уравнению (3):

$$K_A^{exp} = \frac{4\pi N_A}{1000} \left\{ \exp\left(-\frac{d_{ij}}{kT}\right) \left[K_A^{coul}(a) - K_A^{coul}(R) \right] + K_A^{coul}(R) \right\} \quad (3)$$

Для растворов LiBOB в этилацетате в изученном интервале температур квадратичный потенциал имеет положительное значение и незначительно уменьшается с ростом температуры.

- [1] *Kang Xu* Nonaqueous Liquid Electrolyte for Lithium-Based Rechargeable Batteries // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 4303-4417.
- [2] *Fadhel Azeez, Peter S. Fedkiw* Conductivity of libob-based electrolyte for lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources.* – 2010. – V. 195. – P. 1627-7633
- [3] *Lee W.H., Wheaton R.J.* Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. I. Relaxation Terms // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* - 1978. - V. 74, №4. - P. 743-766.
- [4] *Falkengagen H., Ebeling W.* Equilibrium properties of ionized electrolytes. // *Ionic Interactions From Dilute Solutions to Fused Salts.* Academic PRESS. New York, London, 1971.- Ch.1.- P.1-16.
- [5] *Rasajah J., Friedman H.* Charged Square-Well Model for Ionic Solutions // *J. Phys. Chem.* - 1968. - V. 72. - №9. - P. 3352-3353.

ОЦЕНИВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мясоедов А.Ю.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

myaso.keo@ua.fm

На процесс адсорбции влияют эффекты кооперативности и энергетической неоднородности. Характеристика гибридных материалов без их количественного описания является неполной, а выбор оптимальных условий эксплуатации – необоснованным. Для оценивания энергетической неоднородности используют экспериментальные изотермы адсорбции $f([X])$, где f – степень заполнения центров активных центров поверхности Q частицами сорбата X . По изотерме адсорбции рассчитывают плотность распределения $(p(\beta))$ сорбционных центров Q по константам равновесия адсорбции (β) . Данная задача принадлежит к классу математически некорректных. Традиционный подход решения таких задач основан на использовании метода α -регуляризации А.Н. Тихонова. В докладе представлен альтернативный подход, базирующийся на методе максимума энтропии. Находят максимум функции $S = \int_0^{\infty} \lg p(\beta) \cdot p(\beta) d\beta$ с учетом условий нормировки $(\int_0^{\infty} p(\beta) d\beta = 1)$ и неотрицательности значений $p(\beta)$, а также ограничений-неравенств, задающих допустимые расхождения измеренных и рассчитанных степеней заполнения $f_k^{\text{эксп}} - \Delta \leq f_k^{\text{расчет}} \leq f_k^{\text{эксп}} + \Delta$, $k = 1, 2, \dots, n$, где Δ – оценка максимальной погрешности измерения f , n – число экспериментальных точек изотермы адсорбции. В качестве оценки Δ принимают такое минимальное значение Δ , при котором плотность $p(\beta)$ является действительной функцией. Показано, что алгоритм удовлетворительно воспроизводит даже узкие распределения $p(\beta)$. В качестве примера на рис. представлены плотности распределения сорбционных центров полидиметилсилоксана с привитыми группами n -пропиламина по логарифмам констант равновесия адсорбции хлоридов некоторых металлов.

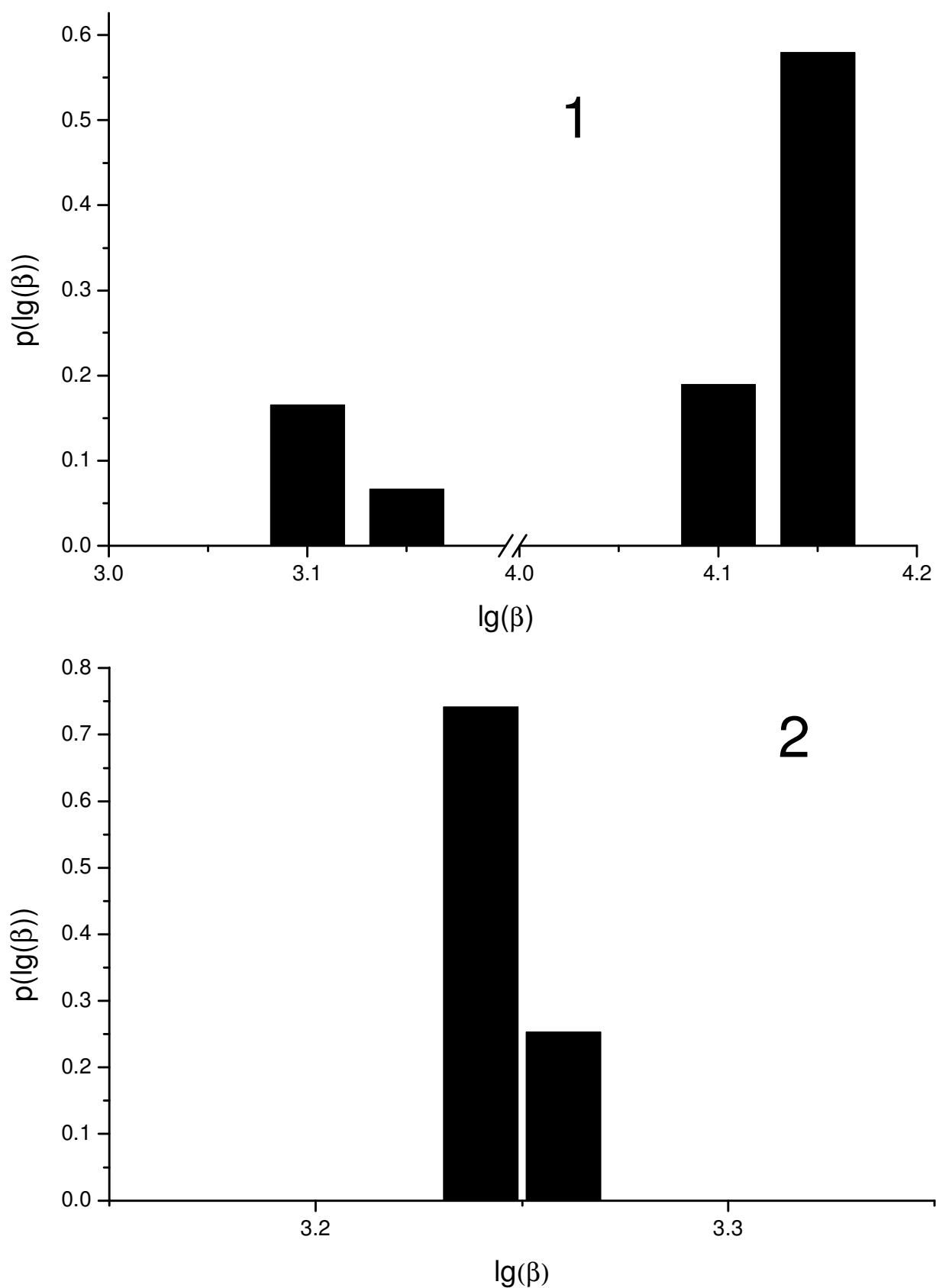


Рис.1. Плотности распределения сорбционных центров по логарифмам констант равновесия сорбции CuCl_2 (1) и FeCl_3 (2)

КОНФОРМАЦІЙНЕ РІЗНОМАНІТТЯ МОЛЕКУЛИ 5'-ДЕЗОКСИГУАНІЛОВОЇ КИСЛОТИ – СТРУКТУРНОЇ ЛАНКИ ДНК

Ніколаєнко Т.Ю.¹, Булавін Л.А.¹, Говорун Д.М.^{1,2}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² Інститут молекулярної біології і генетики НАН України

tim_mail@ukr.net

Молекула 5'-дезоксигуанілової кислоти (дГК) є мономерною ланкою ДНК (нуклеотидом) із азотистою основою гуаніном та електронейтральною фосфатною групою у положенні 5'. У поєднанні із нашими попередніми роботами [1–2] дослідження її конформаційних можливостей є необхідним для глибшого розуміння поліморфізму ДНК, зокрема – для встановлення механізмів В–Z переходів.

Із застосуванням методів прикладної (обчислювальної) квантової механіки на рівні теорії MP2/6-311++G(d,p) // DFT B3LYP/6-31G(d,p) нами одержано 740 конформерів молекули дГК, відносні енергії Гіббса яких за нормальних умов лежать у межах від 0 до 16,4 ккал/моль. Структура енергетично найвигіднішого із них зображена на рис. 1. Вона характеризується *sup*-орієнтацією азотистої основи та C₂-endo-конформацією фуранозного кільця.

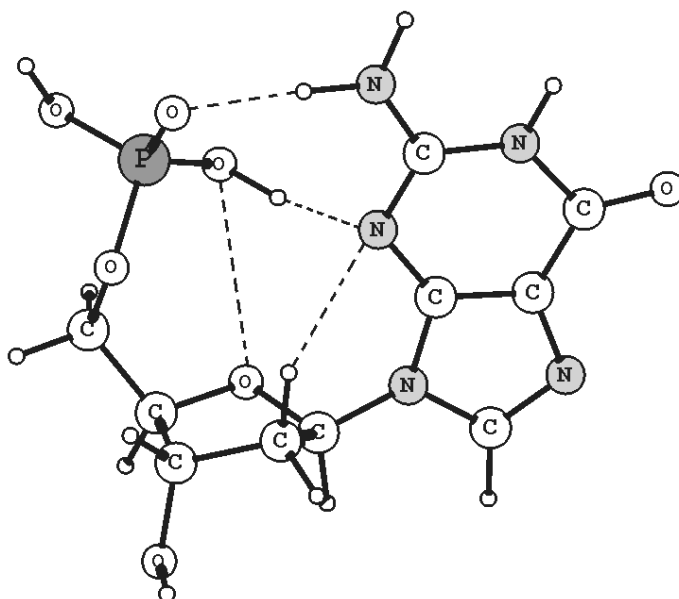


Рис. 1. Структура енергетично найвигіднішого конформера молекули 5'-дезоксигуанілової кислоти. Внутрішньомолекулярні водневі зв'язки та контакти Ван-дер-Ваальса позначено пунктиром

Розподіл значень глікозидного кута χ , який визначає поворот азотистої основи навколо глікозидного зв'язку C₁-N₉, та кута псевдообертання P, який характеризує конформацію фуранозного кільця нуклеотиду, для усіх можливих конформарів молекули дГК зображено на рис. 2, а за допомогою так званих конформаційних кілець. Поряд на рис. 2, б у полярних координатах наведено також відповідні згладжені розподіли густини імовірності $p(\varphi)$ (де $\varphi = \chi$ чи P), які

показують, в якій кількості конформерів ΔN параметр φ лежить у межах $[\varphi, \varphi + \Delta\varphi]$ (використано $\Delta\varphi = 2^\circ$).

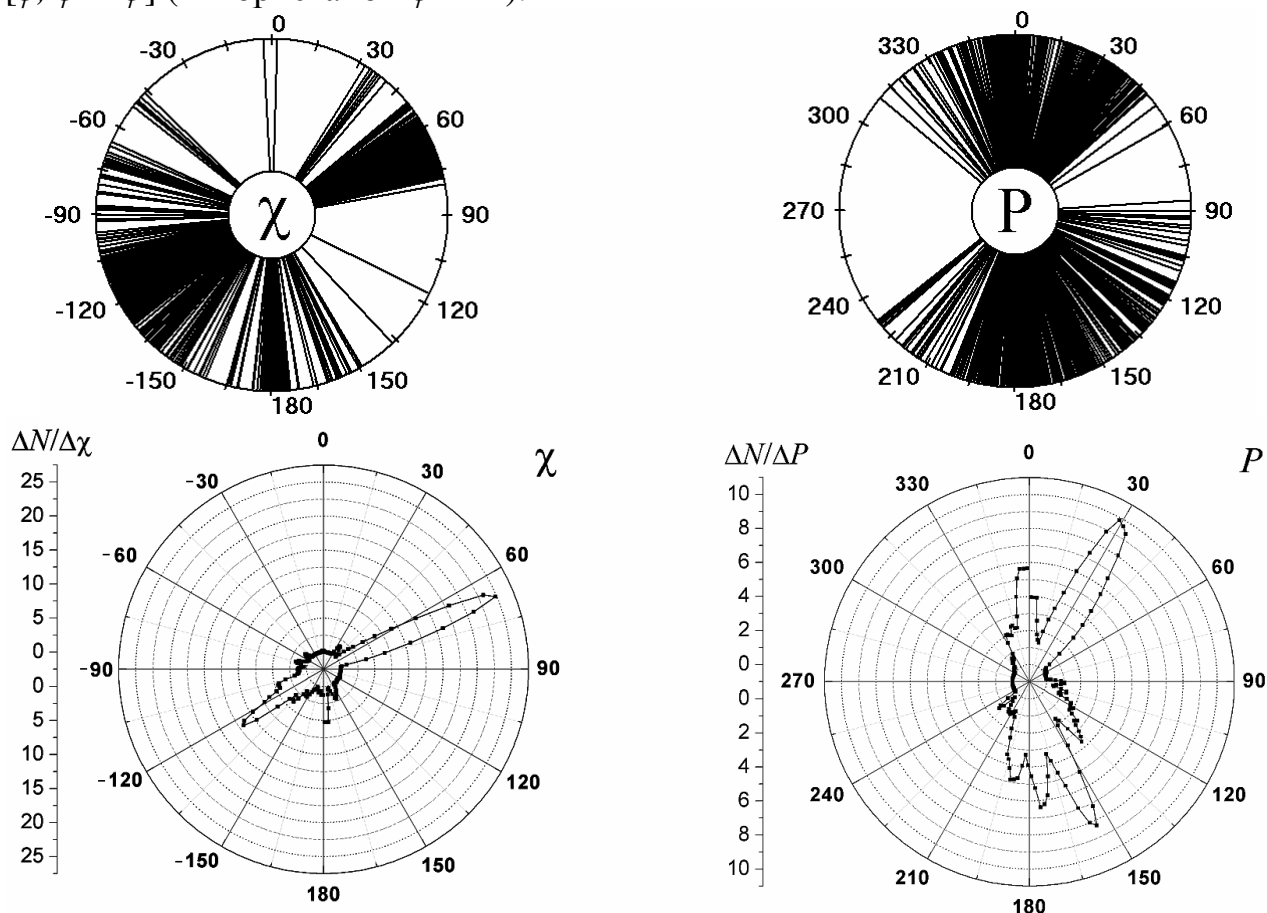


Рис. 2. Розподіли значень глікозидного кута χ та кута псевдообертання P в усіх можливих конформерах молекули 5'-дезоксигуанілової кислоти:
а) конформаційні кільця, б) згладжені розподіли густини імовірності

Максимуми на розподілах $p(\varphi)$ (рис. 2, б) вказують на те, що природні для ДНК C_3 -endo (А-форма ДНК) та C_2 -endo (В-форма ДНК) конформації фуранозного кільця є «внутрішньою властивістю» ізольованого нуклеотиду (див. максимуми розподілу поблизу $P = 30^\circ$ та $P = 155^\circ$ на рис. 2, б) так само як і *syn*- (максимум поблизу $\chi = 67^\circ$) та *anti*- (максимум поблизу $\chi = -124^\circ$) орієнтації азотистої основи.

[1] Т.Ю.Ніколаєнко, Д.М.Говорун. Квантово-механічний конформаційний аналіз молекули 2'-дезокситидилової кислоти – структурної ланки ДНК // Доповіді НАН України. – 2010. – №9. – С. 173 - 184

[2] Т.Ю. Ніколаєнко, Л.А.Булавін, Д.М.Говорун. Квантово-механічний конформаційний аналіз молекули 5'-тимідилової кислоти // Український біохімічний журнал. – 2010. – том 82, №6. – С. 76 – 86.

ЭНЕРГИЯ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСЯХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЦЕТОНА

Онищенко В.К., Панченко В.Г., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

OnishenkoVita@i.ua

Ацетон – это один из самых популярных растворителей, который применяется для растворения многих солей неорганических кислот и органических веществ. Ацетон обычно смешивают с растворителями, такими как сложные эфиры, этанол, эфир или просто вода, которые применяют как для растворения, так и в производстве термостабилизаторов.

Целью данной работы было определение энергии диполь-дипольного взаимодействия в смешанных растворителях на основе ацетона, а также изучение влияния добавки малополярного компонента на изменение энергии диполь-дипольного взаимодействия и фактора Кирквуда.

Для расчетов энергии диполь-дипольного взаимодействия в данной работе использовали теорию Винкельмана [1-2]. В теории Винкельмана диэлектрик рассматривается как совокупность жестких сферических частиц с постоянным дипольным моментом, тождественным дипольному моменту растворителя в газовой фазе μ_0 . Свободная энергия дипольного взаимодействия в жидкости по Винкельману рассчитывается по уравнению (1):

$$\Delta_d F = -\frac{N_A}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \left\{ -\mu_0^2 R_f + \mu_0^2 R_f (q_K - 1) \right\} = \Delta_d F^0 + \Delta_d F^*, \quad (1)$$

где первый член ($\Delta_d F$) отражает электростатические дальнедействующие взаимодействия за счет ориентационных корреляций дипольных молекул растворителя. Фактор реактивного поля R_f , отражающий индукционные взаимодействия в жидкости (2):

$$R_f = \frac{1}{r_s^3} \frac{2(\epsilon + 1)(\epsilon_\infty + 2)}{3(2\epsilon + \epsilon_\infty)}, \quad (2)$$

где ϵ_∞ – диэлектрическая проницаемость на бесконечной частоте,

r_s – радиус сферической дипольной молекулы, который рассчитывается из молярного объема (3):

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{V_m}{N_A} = \frac{M}{N_A d}. \quad (3)$$

Фактор корреляции Кирквуда g_K , в теории Онзагера-Кирквуда-Фрелиха выражается через экспериментально определенные величины (4):

$$g_K = \frac{9kT\epsilon_0 V_m (\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{\mu^2 N_A \epsilon (\epsilon_\infty + 2)^2}. \quad (4)$$

Предполагается, что при $g_K > 1$ в жидкости наблюдается параллельная ориентация диполей, $g_K < 1$ – антипараллельная.

В данной работе по уравнениям (1)-(4) были рассчитаны значения g_K , $\Delta_d F/RT$, $\Delta_d F^*/RT$ и $\Delta_d F^0/RT$ для смешанных растворителей: ацетон – гексан, ацетон – хлороформ, ацетон – диоксан.

В смесях апротонных растворителей фактор Кирквуда близок к единице и незначительно увеличивается с увеличением мольной доли ацетона, что свидетельствует об отсутствии в растворе ассоциатов с параллельной ориентацией диполей.

В смесях апротонных растворителей изменение общей энергии диполь-дипольного взаимодействия полностью определяется изменением электростатической составляющей энергии диполь-дипольного взаимодействия и имеет аналогичный ход зависимости. Короткодействующая составляющая энергии диполь-дипольного взаимодействия близка к нулю и мало изменяется с изменением состава смеси.

В смеси апротонных растворителей увеличение содержания ацетон-хлороформ и ацетон-диоксан увеличение содержания менее полярного компонента приведет к уменьшению свободной энергии диполь-дипольного взаимодействия, а в системе ацетон-гексан, наоборот к возрастанию этой величины.

[1] Von J. Winkelmann, K. Quitzsch Zur dielektrischen Theorie polarer Stoffe mid ihrer binaren Gemische I. Eine statistische Modelltheorie der Dielektrizitatskonstante // Z. phys. Chemie. – 1976. – Bd. 257, N4. - S. 678-688.

[2] Von J. Winkelrnan, K. Quitzsch Zur dielektrischen Theorie polarer Stoffe und ihrer binaren Gemische II. Berechnung dipolarer Anteile an thermodynamischen Zustandsfunktiontn // Z. phys. Chemie. – 1976. – Bd. 257, N4. - S. 746-756.

ДОСЛІДЖЕННЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТУ МІДІ

Пилипенко О.І., Поспелов О.П., Дяченко С.Я.

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
pilipenkoai@mail.ru

Наукові роботи, проведені протягом останніх років, показали актуальність застосування іммобілізованих розчинів для направленої синтезу наноструктурних матеріалів [1, 2]. Зокрема, продемонстрована можливість отримання металевих нанопорошків, нанодротів, неорганічних та органічних покриттів з заданими функціональними властивостями.

Перспективним напрямком є використання желатин-іммобілізованих електролітів для електрохімічного одержання точкових контактів [3, 4]. В звичайних умовах такі електроліти мають вигляд студнів і здатні довго підтримувати стабільність свого стану в процесі роботи та забезпечувати стаціонарність умов перебігу електрохімічних реакцій. Крім того, застосування іммобілізованих систем забезпечує підвищення механічної стабільності отриманих наноструктур [4]. Для практичної експлуатації таких електролітів важливим є реалізація досліджень, направлених на вивчення динаміки студнеутворення в цих системах.

У відповідності до вищесказаного, нами були виконані дослідження динаміки іммобілізації водних розчинів сульфату міді з добавкою желатину. В якості параметру для оперативного визначення стану досліджуваної системи використовували значення електропровідності зразку. Отримані результати свідчать, що динаміка іммобілізації сульфату міді не залежить від вмісту желатину у зразку; час, необхідний для утворення стабільних студнів з вихідних розчинів, становить 60-80 хв. Показано, що водні розчини желатину мають власну електропровідність; проведені роботи дозволили виявити, що цей ефект обумовлюється наявністю у складі желатину хлориду натрію, а також провести кількісний розрахунок електропровідної домішки.

[1] Cao G. Nanostructures&Nanomaterials: Synthesis, properties&applications / Cao G. – London: Imperial College Press, 2004. – 448 p.

[2] Nanostructured materials: selected synthesis methods, properties and applications: ed. by P. Knauth. – New York/Boston/Dordrecht/London/Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 189 p.

[3] Пилипенко А.И. Электрохимический синтез точечных контактов в желатин-иммобилизованных электролитах / А.И. Пилипенко, Е.К. Лебедь, А.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, Г.В. Камарчук // Вісник НТУ „ХПІ”. – 2009. – №21. – с.72-81.

[4] Поспелов А.П. Газочувствительные точечные контакты в желатин-иммобилизованных и твердых электролитах // А.П. Поспелов, А.И. Пилипенко, Е.К. Лебедь, Ю.Л. Александров, В.Б. Байрачный, Г.В. Камарчук // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – №2. – с.61-64.

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦ С ИНКОРПОРИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ КРАСИТЕЛЕЙ РОДАМИНА 6G И РОДАМИНА 800

Плаксий А.Г., Безкровная О.Н.

Институт монокристаллов НАН Украины, отдел 25

anna.plaksy@mail.ru

В последние годы исследования в области создания лазерных матриц сконцентрированы на разработке таких оптически активных материалов, как полимеры, силикагели, ксерогели, органически модифицированные золь-гель стекла с инкорпорированными молекулами лазерных красителей. Золь-гель технология позволяет получать функциональные материалы на основе SiO_2 с уникальными свойствами и регулируемой структурой. Такие материалы перспективны как оптические среды, в том числе и как твердотельные активные матрицы для лазеров на красителях, перестраиваемых в широком диапазоне длин волн [1-3].

Целью работы было получение и исследование прозрачных монолитных матриц на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) с инкорпорированными молекулами красителей родамина 6G и родамина 800 и изучение их спектральных свойств.

Алкоксидный золь-гель метод в кислой среде основан на гидролизе ТЭОС с последующей поликонденсацией и полимеризацией молекулярного кремнезема, конденсацией полимерных кластеров и агрегацией первичных наночастиц SiO_2 в пространственные сетки с образованием геля, а затем ксерогеля. При синтезе силикагельных матриц с флуоресцирующими красителями был реализован как классический синтез в кислой среде, так и синтез с добавлением формамида (ФА), как контролирующей осушающей добавки, и изучено его влияние на время гелеобразования [4]. Было показано, что при низком содержании кислоты использование ФА значительно уменьшает время гелеобразования, а при высокой концентрации кислоты – влияет незначительно. В образцах, синтезированных без ФА, изучено влияние содержания кислоты и температуры на скорость гелеобразования. С увеличением содержания кислоты время гелеобразования сокращается в связи с высокими скоростями гидролиза и конденсации. При повышении температуры от 20°C до 40°C сокращается время, требуемое для перехода золя в гель. Однако при этом снижается прозрачность образцов вследствие агрегации частиц силикагеля.

Синтезированы SiO_2 -матрицы с люминофорами родамином 6G и родамином 800, флуоресцирующие в широком диапазоне длин волн. Изучены спектры поглощения и флуоресценции красителей в силикагельной матрице. С помощью спектров флуоресценции показано, что в высушенных образцах ксерогеля SiO_2 , синтезированного без ФА, наблюдается снижение агрегации красителя, связанное с распределением молекул люминофора в сетке ксерогеля [3]. Обнаружено, что добавление ФА в золь на стадии синтеза SiO_2 -матрицы

способствует возникновению значительно более интенсивной флуоресценции родамином 6G по сравнению с SiO₂-матрицами, синтезированными без FA.

Установлено, что на прозрачность синтезированных с FA образцов SiO₂-матриц, содержащих родаминовые красители, оказывает влияние молярное соотношение воды и FA. При увеличении этого соотношения от 4,4 до 8,8 имеет место агрегация наночастиц SiO₂ с увеличением их размера, что влияет на снижение прозрачности таких образцов. Поэтому SiO₂-матрицы с красителями мы синтезировали при оптимальном соотношении $n(\text{H}_2\text{O}/\text{FA})=8,8$.

Полученные SiO₂-матрицы с инкорпорированными красителями в перспективе могут быть использованы как активные среды для лазеров на красителях.

[1] Reisfeld R., Saraidarov T., *Optical Materials*, **28**, 64-70 (2006).

[2] Yariv E., Schultheiss S. Saraidarov T., Reisfeld R., **16**, *Optical Materials*, 29-38 (2001).

[3] Rao A. P., Rao A.V., *Science and Technology of Advanced Materials*, **4**, 121-129 (2003).

[4] Khimich N. N., *Glass Physics and Chemistry*, **29**, 513–515 (2003).

ИНГИБИТОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГУАНИДИНА В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Рублева Е.Д., Образцов В.Б., Амируллоева Н.В.

ГВУЗ Украинский государственный химико-технологический университет
elizaveta.1988@mail.ru

Среди катионактивных полимеров, применяемых для антикоррозионной защиты металлов, заслуживает внимания полигексаметиленгуанидиний (ПГМГ). Олигомер ПГМГ обладает высокой адсорбционной способностью на различных границах раздела фаз, является сильным основанием и биоцидом, а его антикоррозионные свойства сильно зависят от противоиона [1,2]. Введение карбоксильных групп в состав полигуанидинов повышает их адсорбцию на металлах и как следствие снижает скорость коррозии [2]. Кроме того, полигексаметиленгуанидингидрохлорид модифицированный уксусной кислотой (ПГМХУК) образует комплексы с рядом металлов, в частности с цинком [3]. Целью работы – является разработка новых ингибиторных композиций на основе ПГМХУК в нейтральной среде. В качестве объектов исследования использовались: ПГМХУК, комплекс ПГМХУК с цинком и их ассоциаты с поверхностно активным гептилсульфонатом натрия (ГС).

Вольтамперометрические исследования позволили оценить механизм ингибирования растворения железа. Поляризация анодного процесса в нейтральной среде (1н Na₂SO₄) для ПГМХУК-Zn была больше, чем в случае ПГМХУК. Для установления причин усиления поляризации были проведены исследования, которые показали усиление адсорбции на границе раствор/воздух (табл.1). Введение ГС приводит к образованию полиэлектролитных комплексов, что приводит к увеличению поляризации этих систем, причем более выраженный эффект наблюдается для комплекса ПГМХУК-Zn.

Таблица 1. Адсорбция на границе раствор/воздух

Система	ПГМХУК	ПГМХУК-ГС	ПГМХУК-Zn	ПГМХУК-Zn-ГС
В, м ³ /моль	1740	3053	1870	10870

Гравиметрическим методом были определены ингибиторные свойства композиций на основе модифицированного полигуанидина, а именно, скорость коррозии (K , г/м²ч) степень защиты (Z , %), и коэффициент торможения ($m = I_0 / I_{инг}$) стали Ст ЗПС в нейтральной водной среде (табл. 2).

Табл. 2. Ингибиторные свойства композиций на основе модифицированного полигуанидина в нейтральной водной среде ($c_{\text{ПГМХУК}}=3 \cdot 10^{-6}$ М, $c_{\text{ГС}}=2 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{ZnSO}_4}=1 \cdot 10^{-4}$ М, $c_{\text{NaNO}_2}=1$ г/л)

Ингибитор	K, г/м ² ч	Z, %	m
отсутствует	0,112	-	-
ПГМХУК	0,088	21,7	1,3
ПГМХУК-ГС	0,068	38,9	1,6
ПГМХУК-Zn	0,074	34,1	1,5
ПГМХУК-Zn-ГС	0,054	51,6	2,1

Лучшие результаты показала система ПГМХУК-Zn-ГС в присутствии которой скорость коррозии стали уменьшилась в 2 раза.

Таким образом, система ПГМХУК-Zn обладала лучшими ингибиторными свойствами в сравнении с индивидуальным ПГМХУК. Добавление поверхностно-активного ГС приводило к увеличению ингибиторных свойств.

[1] Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах.// Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 1. – С. 79-93.

[2] Закономерности адсорбции карбоксилсодержащих гуанидинов на латуни./ Головенко В.А., Кутянина В.С., Терещук М.Н., Образцов В.Б.// Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 93-97

[3] Исследование термостабильности комплексов металлов монохлоруксусного производного полигексаметиленгуанидин – гидрохлорида./ Бойко В.В., Дмитриева Т.В., Бортницкий В.И., и др.// Полимерный журнал. – 2010. – № 1. – С.23-28.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЦЕТОНИТРИЛА И ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Рябчунова А. В., Лукинова Е. В., Ворошилова Ю. В., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
ryabchunova.anastasia@gmail.com

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой новый класс низкотемпературных расплавов солей ($t_{пл} < 100$ °С), состоящих, как правило, из большого органического катиона и неорганического аниона. ИЖ состоят практически из свободных носителей заряда, что позволяет рассматривать их в индивидуальном виде и в виде смесей с апротонными дипольными растворителями в качестве перспективных электролитов для химических источников тока и суперконденсаторов [1].

В настоящей работе изучена концентрационная зависимость электропроводности растворов тетрафторобората 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMBF_4), тетрафторобората 1-этил-3-метилимидазолия (EMIMBF_4), а также бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMBr) в ацетонитриле в области концентраций ИЖ $7 \cdot 10^{-2} - 4.2$ моль/дм³ при различных температурах.

ИЖ компании Merck чистотой 99.3% – 100% использовали без дальнейшей очистки. Для каждой ИЖ готовили по 10 растворов из навесок для измерения сопротивления. Сопротивление растворов измеряли с помощью прецизионного измерителя Instek LCR 821 на частоте 1 кГц в специальных трех-электродных ячейках с платинированными платиновыми электродами. Кондуктометрические ячейки калибровали по водным растворам KCl по стандартной методике. Термостатирование ячеек осуществляли в водных термостатах с точностью ± 0.01 °С.

По результатам измерений были определены удельные и молярные электрические проводимости исследованных систем. Установлено, что концентрационные зависимости удельных электрических проводимостей данных бинарных смесей имеют максимумы, которые смещаются в область больших концентраций с ростом температуры для всех ИЖ. Показано, что природа катиона сильнее влияет на положение максимума, а природа аниона – на величину максимальной удельной электропроводности.

[1] О. К. Лебедева, Д. Ю. Кульгин, Л. М. Кустов, С. В. Дунаев. Ионные жидкости в электрохимических процессах. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2004, т. XLVIII, № 6 – С. 59-73.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ 1-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С НИЗКИМ ЗНАЧЕНИЕМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Серикова Ю.Ю., Панченко В.Г., Вьюнник И.Н., Калугин О.Н.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
SerichkaJulia@bigmir.net

В настоящее время системы на основе неводных электролитных растворов в смешанных растворителях, в том числе с низкой диэлектрической проницаемостью широко применяются в практической электрохимии. Несмотря на обширное количество работ в этой области, не существует какой-либо общей теории, объясняющей все закономерности изменения ассоциативных и сольватационных характеристик в системах с низкой диэлектрической проницаемостью.

В работе представлены результаты экспериментального исследования электрической проводимости растворов электролитов LiClO_4 , NaClO_4 , NaI и Bu_4NI в смешанных растворителях с низким значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon \leq 12$): тетрагидрофурана с диметилформамидом, ацетона с хлороформом, диоксаном и гексаном в зависимости от температуры, количественного и качественного состава смеси. Обработку полученных экспериментальных данных проводили по методике, предложенной ранее [1-3] с учетом равновесий образования ионных пар и ионных тройников.

Экспериментальные константы ассоциации использованы для анализа межчастичных взаимодействий в исследованных системах. Установлено, что в процессах ассоциации ионов в изученных системах важную роль играют некулоновские эффекты, связанные с сольватацией простых ионов и ионных тройников.

[1] *Калугин О.Н., Панченко В.Г.* // Журн. Физ. химии. – 2003. – Т.77, №8. – С. 1463 – 1467.

[2] *Калугин О.Н., Панченко В.Г., Вьюнник И.Н.* // Журн. Физ. химии. – 2005. – Т.79, № 4. – С.734 – 739.

[3] *Калугин О.Н., В.Г. Панченко, А.П. Долгарева, и др.* // Журнал физической химии. - 2008. - Т. 82, № 9. - С. 1480-1483.

РЕГУЛЮВАННЯ РЕОТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФАРФОРОВИХ ШЛІКЕРІВ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМПЛЕКСНОЇ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНОЇ ДОБАВКИ

Чиркина М.А., Федоренко О.Ю., Синюкова Ю.Є.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

fedorenko_e@ukr.net

Регулювання процесів структуроутворення і перебігу водних мінеральних суспензій відноситься до числа найактуальніших проблем колоїдної хімії. В керамічному виробництві для регулювання рухливості та агрегативної стійкості керамічних шликерів широко застосовують розріджуючі хімічні добавки, як правило, органічні або неорганічні електроліти, що характеризуються високою поверхневою активністю на межі розділу тверде тіло–розчин, і дозволяють регулювати властивості реологій глинистих суспензій [1]. Практика використання розріджувачів в технології кераміки показує, що використання індивідуальних розріджуючих добавок в глиномісних шликерах як правило, малоефективно, оскільки такі суспензії є складною багатокомпонентною системою, властивості якої залежать переважно від природи глинистої складової композиції, яка як правило характеризується полімінеральністю [2].

Більш ефективним, на наш погляд, є застосування комплексних добавок, здатних ефективно впливати на геотехнологічні властивості лікерів на основі полі мінеральних глин за рахунок одночасної реалізації різних механізмів розрідження (катіонного обміну, стеричного відштовхування і комплексоутворення).

Нажаль, вибір існуючих комплексних добавок досить обмежений, а механізм їхньої дії вивчений недостатньо. Розробка нових ефективних комплексних добавок, здатних модифікувати поверхню розділу фаз і змінювати реологічні властивості водних глинистих дисперсій, а також вивчення механізму їх дії у водних полімінеральних системах представляє великий науковий і практичний інтерес [3].

Метою даної роботи є статичні та динамічні дослідження поведінки фарфорових шликерів, які містять глинисту сировину різного мінерального складу та розробка ефективної комплексної розріджуючої добавки (КРД), яка містить неорганічну та органічну складові. До неорганічної складової дослідної добавки входили кальцинована сода, рідке скло та гідроксид барію. Органічна складова представлена натрієвою сіллю гумінової кислоти.

Методом ротаційної віскозиметрії вивчений вплив дослідної КРД на поведінку фарфорових шликерів в динамічних умовах, що моделюють процеси формування напівфабрикатів методом шликерного лиття, який широко застосовується в технології санітарно-технічного та господарчо-побутового фарфору. В статичних умовах вивчені агрегативна стійкість та тиксотропні властивості (загустіння) фарфорових шликерів та встановлено, що введення до їх складу КРД, підвищує агрегативну стійкість суспензій, попереджає їх розшарування в об'ємі, забезпечує стабільність реологічних і технологічних

параметрів в процесі шликерного лиття. Досліджена також фільтрувальна здатність шликерів, яка характеризується швидкістю набору шару фарфорової маси на поверхні гіпсової форми.

На підставі проведених експериментальних досліджень дано фізико-хімічне обґрунтування вибору діапазону концентрацій КРД, які забезпечують стає поліпшення технологічних параметрів шликерів на основі каолініто-гідрослюдиної глинистої сировини, а саме (мас. % понад 100 % на суху речовину): кальцинована сода – $0,1 \div 0,2$, рідке скло – $0,05 \div 0,1$, гідроксид барію – $0,05 \div 0,1$, натрієва соль гумінової кислоти – $0,05 \div 0,1$.

Використання розробленої КРД дозволяє не лише оптимізувати реотехнологічні властивості фарфорових шликерів, а й знизити їх формувальну вологість, підвиити пластичність відливки та механічну міцність відформованого напівфабрикату.

Встановлені закономірності дії складових КРД у взаємозв'язку з мінеральним складом глинистої складової фарфорових мас сприятимуть розробці ефективних КРД при використанні глин різного генезису у виробництві фарфорових виробів різного функціонального призначення.

Таким чином, управління станом та реотехнологічними властивостями коагуляційної структури полі мінеральних суспензій дозволить реалізувати потенціал енергозаощадження на технологічних стадіях масоприготування, формування та сушки фарфорових виробів за рахунок суттєвого зниження формувальної вологості шликерів.

[1] Пивинский Ю.Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров. Основные положения и реологические модели / Ю.Е. Пивинский // Огнеупоры. 1994. № 3. С. 715.

[2] Щербакова, Н.Г. Новые понизители вязкости фарфоровых шликеров / Н.Г. Щербакова, Н.С. Белостоцкая, Т.Б. Варлахина // Стекло и керамика. 1986. № 6. С. 1921.

[3] Урьев Н.Б. Реологические свойства высококонцентрированных водных дисперсий на основе силикатов и алюмосиликатов в присутствии добавок суперпластификаторов. / Н.Б. Урьев, С.В. Чой // Коллоидный журнал. 1995. № 3. С. 7982

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В МЕТАНОЛЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 5-55 °С

Смага С.Р., Ворошилова Ю.В., Калугин О.Н.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
seregasmaga@mail.ru

Ионные жидкости (ИЖ), а также их растворы в неводных растворах в последнее время приобрели особую актуальность в научных исследованиях и химико-технологической практике благодаря целому комплексу уникальных свойств [1]. При этом особенности межчастичных взаимодействий в бинарных смесях ИЖ с полярными растворителями, как показывает литературных обзор, мало изучены.

В настоящей работе представлены результаты кондуктометрического исследования растворов бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMBr), тетрафторобората 1-этил-3-метилимидазолия (EMIMBF₄), тетрафторобората 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMBF₄), трифторметилсульфата (трифлата) 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMTf), тетрафторобората 1-гексил-3-метилимидазолия (HexMIMBF₄), тетрафторобората 1-бутил-4-метилпиридиния в метаноле при температурах 5-55 °С в концентрационном интервале $1,5 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

По результатам математической обработки полученных экспериментальных данных с помощью уравнения Ли-Уитона [2,3] определены значения предельных молярных электропроводностей, констант ионной ассоциации и параметров наибольшего сближения ионов для каждой ИЖ.

На основе анализа полученных данных установлено, что значения предельных молярных электропроводностей (Λ_0) и логарифмов констант ассоциации ($\lg K_A$) линейно возрастают с ростом температуры. Наибольшими значениями Λ_0 и $\lg K_A$ обладает EMIMBF₄, наименьшими – BMIMBr. ИЖ BMIMBF₄ и BMPBF₄ характеризуются практически одинаковыми значениями Λ_0 и $\lg K_A$ при всех исследованных температурах. Полученные закономерности обсуждены исходя из особенностей ионной сольватации и характера межмолекулярных взаимодействий в растворителе.

[1] Endres F., El Abedin Sh.Z. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – Vol 8 – P. 2101-2116.

[2] Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1. – Relaxation terms // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1978. – Vol. 74. – No. 4. – P. 743-766.

[3] Lee W.H., Wheaton R. J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2. – Hydrodynamic terms and complete conductance equation // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1978. – Vol. 74. – No. 8. – P. 1456-1482.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ - ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИ

Степанова О.В.¹, Суйков С. Ю.²

¹ Донецкий национальный университет

² Институт физико-органической химии и

углехимии им. Л. М. Литвиненка

elena_mail_89@mail.ru

Поверхностное натяжение жидкостей является важной характеристикой, имеющей большое теоретическое значение и широко используемой в инженерных расчетах при проектировании устройств, использующих жидкие компоненты.

В научной и технической литературе имеется большое количество данных по поверхностному натяжению жидкостей, однако ряд промышленно важных и интересных в теоретическом плане систем до сих пор не изучен. По некоторым сохраняется значительная несогласованность в значениях. Большой интерес представляют данные по сильным минеральным кислотам, в частности серной и фосфорной, особенно для области близкой к 100% массовых долей, где имеется очень ограниченное количество экспериментальных значений. Для промышленно важного реагента - фосфорной кислоты - объем данных по поверхностному натяжению чрезвычайно мал, для высоких концентраций данных просто нет. Это тем более странно, что она используется в качестве электролита в современных промышленных топливных элементах, для которых весьма важно обеспечение управляемого выделения газов электролиза.

Топливные элементы на фосфорной кислоте вырабатывают электричество с КПД более 40% (до 85% с утилизацией пара) что существенно выше КПД наиболее эффективного двигателя внутреннего сгорания (30%). Рабочие температуры находятся в пределах $\approx 200^\circ\text{C}$ (400°F).

На наш взгляд, наиболее эффективным в данной ситуации представляется получение экспериментальных данных для 100% кислот, тем более что в связи с развитием методов и моделей расчета поверхностного натяжения такие результаты представляют дополнительный интерес. Существенно что 100% серная кислота может быть с высокой точностью получена методом титрования олеума. В работе измерены значения в интервале температур $20-60^\circ\text{C}$ ($293-333\text{K}$) для 100%-ных серной и фосфорной кислот.

Механизм поверхностного натяжения еще не нашел полного теоретического описания. В качестве основы для рассмотрения моделей поверхностного натяжения мы использовали логику уравнения Сеченова, описывающего высаливание неэлектролитов.

Нами использована известная модификация уравнения Сеченова для многокомпонентных сред, основанная на использовании специального стандартного состояния. В качестве стандарта выбран раствор неэлектролита не в воде, а в гипотетическом растворителе с составом, соответствующим составу реального раствора, но по свойствам являющемуся регулярным.

Для двухкомпонентного растворителя, например $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, уравнение имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta \lg \alpha &= \lg \alpha - x^A \lg \alpha^A - x^B \lg \alpha^B + L(V^E / V), \\ V^E &= x^A V^A + x^B V^B - V \end{aligned} \quad (1)$$

где V – мольный объем смеси, V^E – избыточный объем, L -параметр, зависящий от неэлектролита.

Или для поверхностного натяжения:

$$\sigma = x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2 + L(V^E / V), \quad (2)$$

где σ - поверхностное натяжение, x – массовая доля.

Показано, что модель применима к поверхностному натяжению сильных минеральных кислот.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОТОЛІТИЧНИХ РІВНОВАГ ТА РІВНОВАГ СОРБЦІЇ ЙОНІВ Cu(II) АМІНОВМІСНИМИ КСЕРОГЕЛЯМИ

Ткаченко О.С., Христенко І.В., Барабан А.Ю.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

oleg_karazin@mail.ru

Визначення параметрів рівноваг адсорбції компонентів розчинів на поверхні органо-кремнеземних гібридних матеріалів необхідне для вибору оптимальних умов концентрування та розділення реагентів. У доповіді представлено результати дослідження протолітичних і комплексоутворюючих властивостей ксерогелів, модифікованих амінопропільними групами. Матеріали були одержані за золь-гель технологією гідролітичною конденсацією суміші амінопропілтриетоксисилану (APEOS) та тетраетоксисилану (TEOS) у присутності та за відсутності в реакційній суміші каталізатора гелеутворення $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$ при різних співвідношеннях APEOS і TEOS. Первинними експериментальними даними були результати рН- та рCu-метричного титрування суспензій матеріалів у водних розчинах з різними концентраціями H^+ та Cu^{2+} . Для моделювання рівноваг на поверхні аміноксерогелів використовувалася модель бідентатного зв'язування (рис.1), яка дозволяє враховувати можливі взаємодії між сусідніми поверхневими групами та описувати конкурентну сорбцію Cu^{2+} та H^+ .

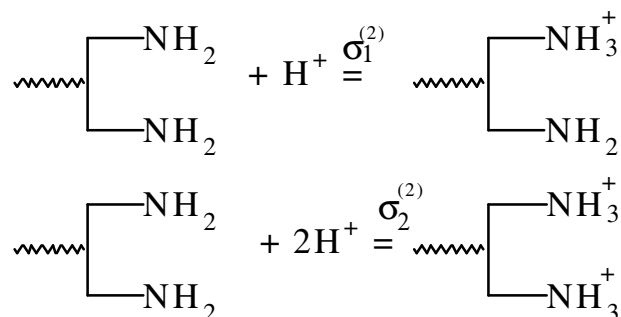


Рис. 1. Модель бідентатного зв'язування.

Розрахунок констант сорбційних рівноваг проводили за програмою Clinp 2.1. Результати моделювання (табл. 1) доводять, що збільшення вмісту APEOS у вихідній суміші посилює основність сорбційних центрів поверхні та їхню спорідненість до йонів Cu^{2+} .

Таблиця 1. Результати моделювання рівноваг на поверхні аміноксерогелів

Зразки	Об'ємна частка АРЕОС, %	Сорбція H^+		Сорбція Cu^{2+}	Наявність каталізатору
		$lg \sigma_1^{(2)}$	$lg \sigma_2^{(2)}$	$lg (Cu^{2+} + Q = CuQ^{2+})^*$	
1	10	6,51	11,73		–
2	30	8,10	11,32		–
3	50	8,71	14,55	5,51	–
4	10	4,40	7,53	~2,1	+
5	30	4,60	8,23	2,60	+
6	50	8,88	14,70	6,38	+

*Q – біидентатний центр зв'язування.

ПОСТРОЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА КРОСС-СОЧЕТАНИЕМ sp^2 - sp^3 И sp^2 - sp^2 АТОМОВ УГЛЕРОДА С УЧАСТИЕМ ИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ

Хазипов О.В., Митченко С.А.

Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины, Донецк

hazipov@bk.ru

Активация углеводородов – это одна из фундаментальных и наиболее важных проблем современной органической химии. Реакции активации ацетиленовых углеводородов основаны на разрыве одной из связей $C\equiv C$. Как результат образуются производные с двойной связью. Ранее была обнаружена реакция образования из ацетилена 1,4-диодбутадиена в мягких условиях при катализе иодидными комплексами Pt(IV) в присутствии I_2 [1].

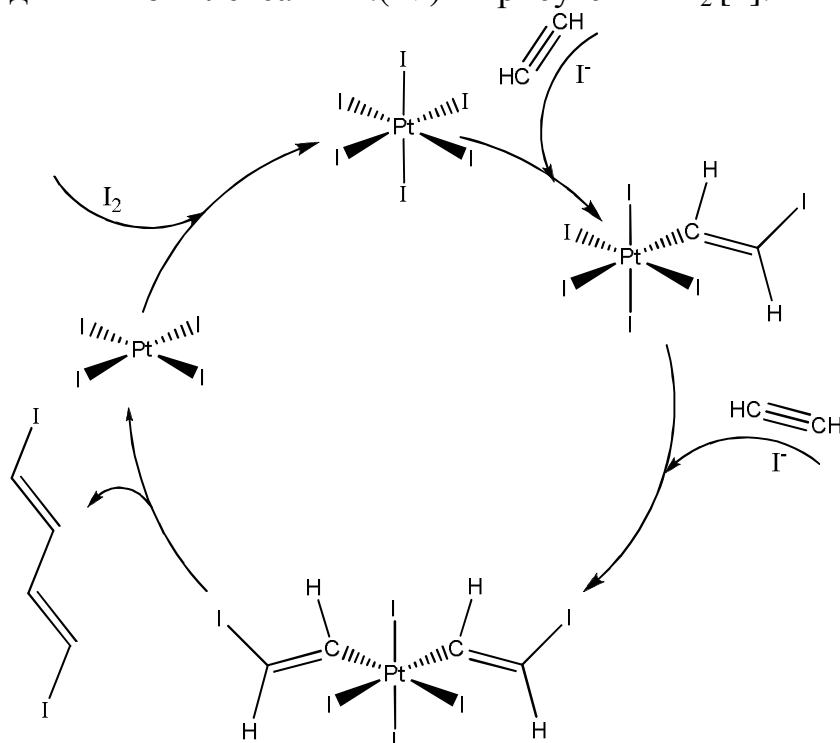


Схема 1. Механизм каталитического образования 1,4-диодбутадиена

Мы нашли, что иодиды Pt^{II} в среде ацетона способны катализировать реакцию кросс-сочетания метилиодида и ацетилена с образованием новой связи $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ в мягких условиях. Каталитический цикл состоит из следующих стадий: окислительное присоединение метилиодида к платине, иодплатинирование $C\equiv C$ связи ацетилена, $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ сочетание путем восстановительного элиминирования транс-1-иодпропена (схема 2). При избытке ацетилена метил-винильный комплекс (II) способен присоединять еще одну молекулу ацетилена с образованием метил-дивинильного производного (III). Из-за более высокого энергетического барьера реакции кросс-сочетания $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$, в сравнении с $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$, идет побочная реакция образования 1,4-диодбутадиена. Дальнейшее присоединение 1,4-диодбутадиена к метильному

комплексу Pt^{II} (IV) приводит к образованию 1-иод-1,3-пентадиена, который также способен окислительно присоединиться к метильному комплексу Pt^{II} (IV) с образованием в конечном итоге 2,4-гексадиена. Перехват соединения (IV) путем окислительного присоединения метилиодида приводит к образованию диметильного производного Pt^{II} (V), который наблюдается в 1H -ЯМР спектре.

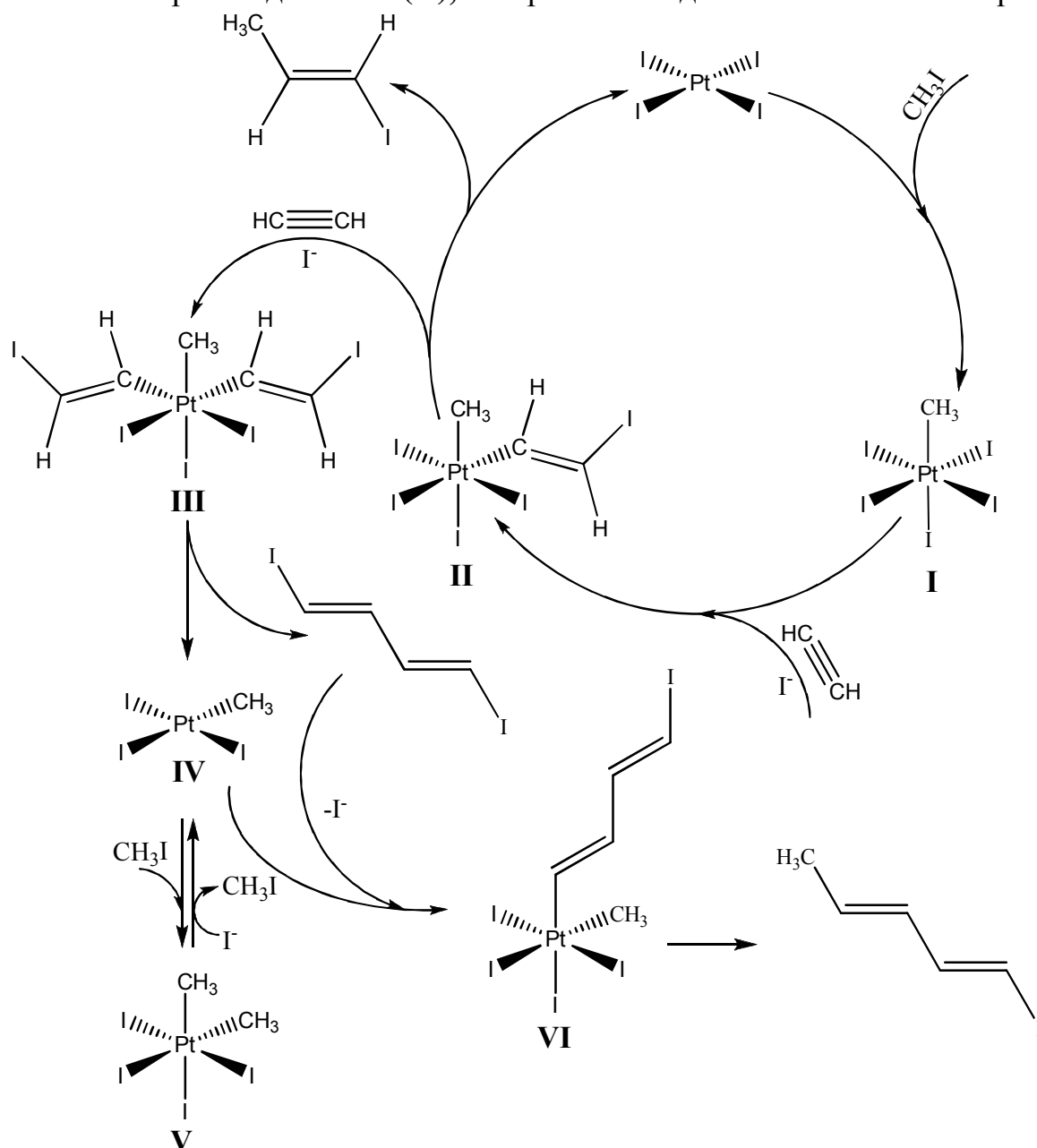


Схема 2. Механизм каталитического образования транс-1-иодпропена

[1] Mitchenko S. A., Ananikov V. P., Beletskaya I. P., Ustynyuk Y.A. A novel stereoselective and catalytic C-C coupling reaction: acetylene dimerization accompanied by addition of iodine to yield (E,E)-1,4-diiodobuta-1,3-diene in the Pt^{IV} -I-I₂-MeOH system. // *Mendeleev Commun.*, 130-131, (1997)

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Cd^{2+} И Pb^{2+} С 2-ФЕНИЛ-3-ГИДРОКСИХРОМОНОМ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Харин К. А., Агеенко В. Н., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

kharin.ka@gmail.com

Изучение комплексов катионов металлов с флавоноидами является актуальным на протяжении уже нескольких десятилетий. Это обусловлено их широким применением в аналитической химии, медицине и биологии. Накопившегося за эти годы материала не достаточно для описания всего спектра необходимых свойств, таких, например, как структура комплексов в жидких средах. Большинство сведений о структуре, имеющихся в литературе, получены на основании спектральных данных. К сожалению, спектральное исследование систем, содержащих флавоноиды, ограничено их низкой растворимостью в целом ряде растворителей.

В последнее время в качестве альтернативы экспериментальным методам при исследовании неупорядоченных конденсированных систем, в том числе электролитных растворов, широко используют методы молекулярного моделирования, в частности, молекулярно-динамическое моделирование.

Целью настоящей работы было детальное исследование микроскопической структуры и динамики комплексов Cd^{2+} и Pb^{2+} с 2-фенил-3-гидроксихромоном в ацетонитриле. В настоящей работе было выполнено молекулярно-динамическое моделирование комплексов с и без участия молекулы лиганда, 2-фенил-3-гидроксихромона (флавонола, flv) с использованием авторской модели силового поля последнего [1]. Моделирование было выполнено в *NVT* ансамбле при 25 °С с помощью программного пакета MDNAES [2] с использованием термостата Берендсена с временем релаксации термостата 0.01пс и временным шагом 1 фс. Моделирование выполнялось в несколько этапов: 1) инициализация системы; 2) уравнивание; 3) расчет функций радиального распределения; 4) расчет динамических характеристик.

Результаты моделирования обсуждены в терминах внутри- и межмолекулярных межатомных функций радиального распределения, текущих координационных чисел и трансляционных коэффициентов самодиффузии.

[1] В.Н. Агеенко, О.Н. Калугин. Вестн. Харьк. Ун-та: Химия. - 2009. - № 870. - Вып. 17(40). - С. 95-103.

[2] О.Н. Калугин, М.Н. Волобуев, Я.В. Колесник // Вестн. Харьк. Ун-та: Химия. - 1999. - Вып. 4(27), № 454. - С. 58-82.

ВЛИЯНИЕ СИЛОКСАНОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ И ТЕРМО-ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ЭПОКСИ-АМИННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Хрентий Д.А., Гуртовой Д.В., Михальчук В.М.

Донецкий национальный университет

gurtovoj@gmail.com

Эпоксидные смолы являются широко распространённым классом связующих, которые широко используются в различных отраслях промышленности. Однако, процесс отверждения напрямую зависит от выбора отвердителя, в качестве которого могут выступать ангидриды карбоновых кислот, комплексы трифторида бора, амины различного строения. Особо выделяются амины, т.к. они дают возможность получать композиции при «холодном» отверждении, т.е. при температуре 15-25°C, либо путём «тёплого» отверждения (80-120°C).

Введение наполнителя способно менять свойства исходного материала. Его можно добавлять либо механическим перемешиванием порошка необходимой дисперсности, либо формируя в среде полимерной матрицы золь-гель методом. Такая технология позволяет получать наполнитель с меньшим размером частиц и большим распределением его в объёме полимерной матрицы. При этом, характеристики полученного композита будут существенно отличаться от гибрида аналогичного состава, в который наполнитель вводился механически.

Исследования проводились на полимерах и композитах, в которых органическую матрицу формировали на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 и цианэтилированного диэтилентриамин (УП-0633М). Силоксановый наполнитель формировали *in situ* из тетраэтоксисилана гидролитической поликонденсацией под воздействием водного раствора азотной кислоты. Концентрацию наполнителя варьировали от 0 до 4,5% по отношению к массе смолы. Полимеры формировали в виде плёнок толщиной 200 мкм. Соотношение эпоксидных групп и аминных атомов водорода равно 1:1.

Газоволюмометрическим методом проводилась оценка полимерного материала на устойчивость к окислению в среде молекулярного кислорода при температуре 140°C. На кинетических кривых наблюдаются периоды индукции, которые можно объяснить в первую очередь накоплением гидропероксидов, образующихся как из метильных групп эпоксидной смолы, так и при участии гидроксил-содержащего вторичного атома углерода в структуре получаемой полимерной матрицы.

Оптимальным параметром оценки термоокислительной устойчивости является максимальная скорость поглощения молекулярного кислорода в процессе окисления плёночного образца. Введение кремнезёма в количестве 0,5-1,5 масс.% приводит к увеличению устойчивости к окислению молекулярным кислородом приблизительно на 30%. Добавление 3% SiO₂ практически не меняет значения данного параметра в сравнении с исходной

матрицей. Возможно, снижение термостабильности происходит за счёт образования кремнезёмом в полимере дефектов большего размера по сравнению с другими образцами, что, однако, не объясняет заметное увеличение термостабильности образца с 4,5% наполнителя.

С целью оценить устойчивость полимеров в процессе эксплуатации проводилось изотермическое старение плёнок образцов в среде кислорода воздуха при температуре 140°C в течении 100 ч. Ключевыми эксплуатационными параметрами покрытий считаются потеря 5- и 10% исходной массы, а также средняя скорость потери массы (после выхода на квазистационарный режим). Анализ полученных данных показывает, что время достижения 5%-й потери массы для всех гибридов, за исключением композита с концентрацией кремнезёма 0,5 масс.%, значительно меньше, нежели у исходного полимера. В случае же последнего, наблюдается снижение средней скорости потери массы, однако параметр τ_5 не отличается от ненаполненной матрицы.

Установлено, что максимальной термостабильностью обладает образец с введением 0,5 масс.% SiO₂.

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ

Цимбалюк В.В.¹, Волощук А.Г.², Кобаса І.М.²

¹ Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини

² Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

wwala@yandex.ru

Природні та синтетичні цеоліти давно і ефективно використовуються як промислові каталізатори в реакціях крекінгу, дегідратації, дегідрування, окиснення органічних сполук, каталітичного розкладу N_2O [1]. Базальтові туфи (БТ) за хімічним складом і кристалічною структурою близькі до цеолітів. Однак, каталітичні властивості БТ не досліджувалися. За минулі роки з'явилась низка публікацій, в яких показана перспективність застосування БТ у якості носія металокомплексних каталізаторів [2–4].

Методами рН-метричного титрування, йонного обміну та ІЧ-спектроскопії нами було встановлено, що в залежності від умов хімічного або термічного модифікування на поверхні БТ формуються кислотно-основні центри різної природи.

Враховуючи вище сказане, проведені дослідження каталітичної активності природного та хімічно модифікованого базальтового туфу в модельній реакції розкладу гідроген пероксиду. Використовували розчини системи $H_2O_2 - NaOH - H_2O$ (рН=10) при співвідношенні каталізатор : розчин – 1 : 20, за температури 20 °С. Зміну концентрації гідроген пероксиду контролювали методом перманганатометричного титрування.

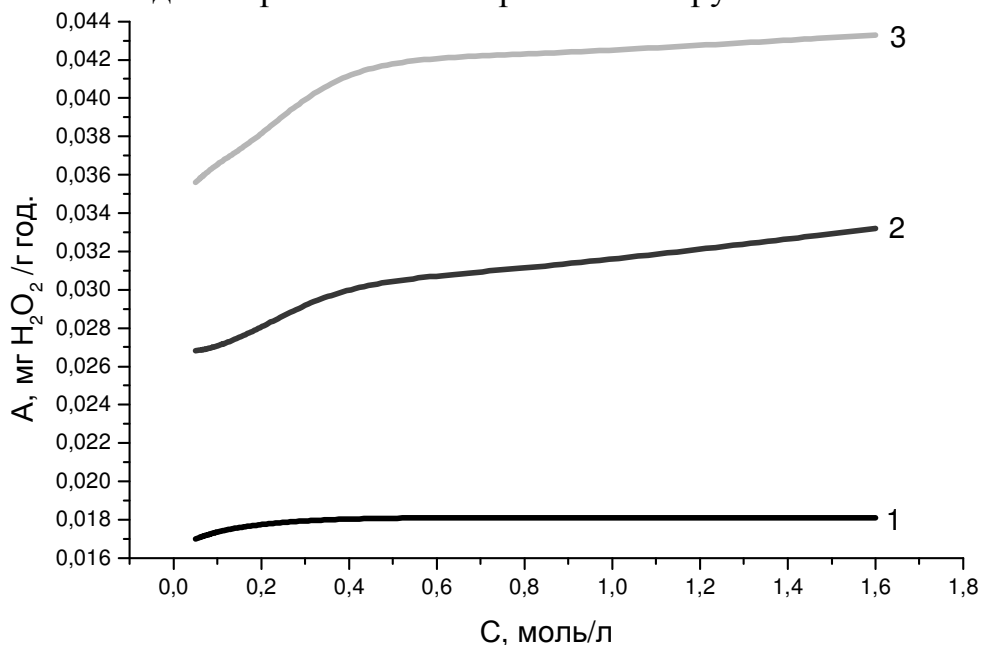


Рис. 1. Залежність каталітичної активності БТ від концентрації H_2O_2 .

1 – природна форма; модифікатор: 2 – розчин NaOH; 3 – розчин HCl.

Встановлено, що каталітична активність хімічно модифікованих зразків базальтового туфу на 30–140 % перевищує активність не модифікованих зразків

(природна форма БТ). При цьому каталітична активність залежить від природи модифікатора (рис. 1, 2) і, практично, для всіх досліджених концентрацій H_2O_2 зростає в ряду: природна форма – модифікований NaOH – модифікований HNO_3 – модифікований H_2SO_4 – модифікований HCl – модифікований H_3PO_4 .

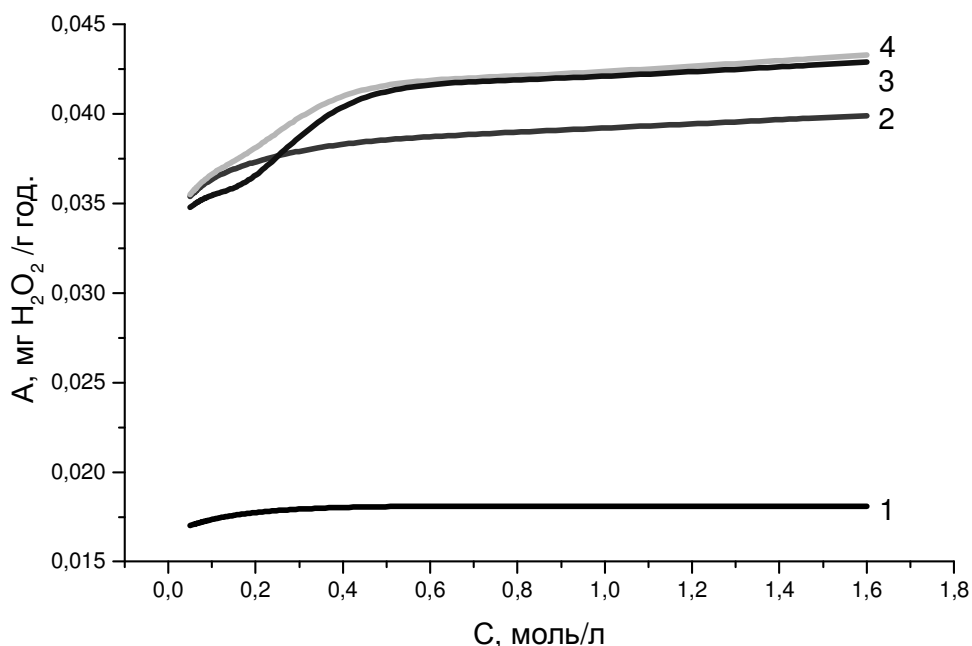


Рис. 2. Залежність каталітичної активності БТ від концентрації H_2O_2 .
1 – природна форма; модифікатор: 2 – розчин HNO_3 ; 3 – розчин H_2SO_4 ; 4 – розчин H_3PO_4 .

Показано, що встановлений вплив природи модифікатора на каталітичну активність БТ зумовлений хімічним складом його поверхні, яка зазнає змін у процесі модифікування. Так, попередня обробка зразків у розчині NaOH знижує відсотковий вміст SiO_2 , тоді як обробка в кислотах – підвищує його вміст. Крім цього, при обробці базальтового туфу у розчинах H_2SO_4 та H_3PO_4 на його поверхні утворюються фази важкорозчинних сульфатів і фосфатів.

[1] Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Рабо Дж.; [пер. с англ. Г. В. Антошина и др.]. – М. : Мир, 1980. – Т. 1. – 507 с.

[2] Ракитская Т. Л. Сорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов Pd (II) Cu (II) в реакции окисления монооксида углерода / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 4. – С. 80–85.

[3] Ракитская Т. Л. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова, А. А. Эннан // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 6. – С. 18–23.

[4] Кислотні та каталітичні властивості системи Pd (II)– Cu (II)–базальтовий туф / Т. Ракитська, Л. Патриляк, Т. Киосе [та ін.] // Вісник Львівського університету. Серія : Хімія. – 2010. – Вип. 51. – С. 128–134.

ОСОБЕННОСТИ АГРЕГАЦИИ ЧЕТЫРЕХ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ КАТИОННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Чейнев Т.А.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
chetanol@yandex.ru

Для каликсаренов характерно наличие гидрофобной полости, за счет которой может происходить селективное связывание отдельных молекул и ионов. Это обуславливает широкое применение этих соединений в различных областях химии, биологии и медицине. Особый интерес представляет изучение растворов каликсаренов в воде, как основной среде для протекания различных биологических процессов.

Ранее с применением методов динамического светорассеяния (ДРС), и электронной микроскопии были исследованы растворы водорастворимых каликсаренов: тетрахлорида 5,11,17,23-тетракис (N,N-диметил-N-гидроксиэтиламмоний)-метилен-25,26,27,28-тетрапропокси-каликс[4]арена **1** и гексахлорида 5,11,17,23,29,35-гексакис(N,N-диметил-N-гидроксиэтиламмоний)-метилен-37,38,39,40,41,42-гексаметокси-каликс[6]арена **2** (каликсарены синтезированы к.х.н. Р. В. Родиком в лаборатории проф. В.И. Кальченко, Институт органической химии НАН Украины). При помощи данных ДРС показано, что эти соединения склонны к агрегации в водных растворах. Для соединения **1** характерны мелкие агрегаты (3-4 нм), образующиеся лишь после достижения каликсареном пороговой концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л [1], тогда как в растворах шестичленного каликсарена **2** наблюдаются крупные полидисперсные агрегаты (до 700 нм в диаметре) в широком диапазоне концентраций [2].

Для уточнения характера агрегации нами были проанализированы особенности связывания противоионов катионными каликсаренами. Потенциометрическим методом были определены концентрации хлорид-ионов в растворах каликсаренов **1** и **2** в диапазоне концентраций $2.7 \cdot 10^{-4}$ – $9.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Измерения проводились компенсационным методом в цепи с переносом при $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$. В качестве индикаторного использовался хлорид-селективный электрод СРУТУР, тип 17-17 (Турнов), предоставленный проф. Л.П. Логиновой. Калибровка осуществлялась с помощью серии растворов КСl в диапазоне концентраций от 10^{-4} до 10^{-1} моль/л.

На зависимости наблюдаемой концентрации хлорид-ионов от аналитической концентрации каликсарена **1** (рис. 1) можно различить две области. При низких концентрациях, где, по данным ДРС, преобладают мономеры, соединение **1** диссоциирует на ионы практически полностью. С увеличением концентрации происходит образование агрегатов, что сопровождается возрастанием степени связывания противоиона.

Для соединения **2** неполная диссоциация наблюдается уже при малом содержании каликсарена, это подтверждает наличие агрегатов соединения в широкой области концентраций.

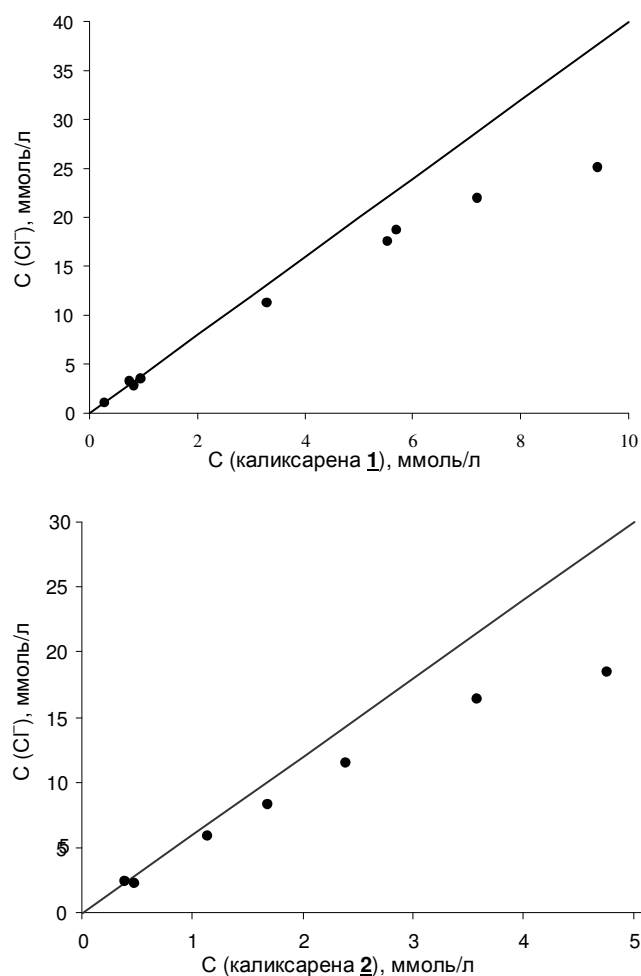


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой равновесной концентрации свободны ионов $CГ^-$ от аналитической концентрации каликсаренов (сплошная линия соответствует рассчитанной концентрации ионов $CГ^-$ при условии полной диссоциации)

Таким образом, агрегация каликсарена **1** имеет общие черты с мицеллообразованием в растворах ПАВ, в то время как образование агрегатов соединения **2**, по-видимому, носит постепенный, а не пороговый характер. В докладе обсуждается возможность оценки степени диссоциации каликсаренов, находящихся в агрегатах.

[1] Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Vilkova L.N., Soboleva O.Yu., Kutuzova L.V. The influence of cationic tetrapropoxycalix[4]arene choline on protolytic equilibria of acid-base indicators in aqueous solutions // J. Mol. Liq. – 2009. – 145. – P.197–203.

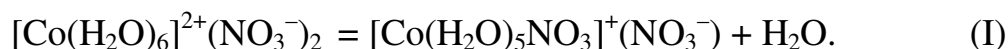
[2] Мчедлов-Петросян Н.О., Богданова Л.Н., Родик Р.В., Водолазкая Н.А., Кутузова Л.В. Агрегация катионных каликсаренов в водном растворе и влияние агрегатов на кислотно-основное равновесие индикаторов // Доповіді НАН України. – 2010. – №3. – С. 148 – 152.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ Co(NO₃)₂·9H₂O В АЦЕТОНЕ

Чигирин О. И., Кулик Р. С., Лукинова Е. В., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
oleg.chigirin@mail.ru

Ранее [1], методом ЯМР на ядре азота-14 было показано, что в ацетоновом растворе кристаллогидрата нитрата кобальта Co(NO₃)₂·9H₂O при уменьшении концентрации соли (разбавлении безводным ацетоном) быстро возрастает количество внутрисферных комплексов, причем происходит этот процесс за счет преобразования внешнесферных ионных пар во внутрисферные (комплексы):



В данной работе раствор аналогичного состава был исследован при 25 °С кондуктометрическим методом в области разбавленных ($4.5 \cdot 10^{-4}$ – $5.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, рис. 1а) и концентрированных (0.15 – 1.43 моль/дм³, рис. 1б) растворов с целью выяснения особенностей ионной ассоциации и комплексообразования в зависимости от концентрации электролита.

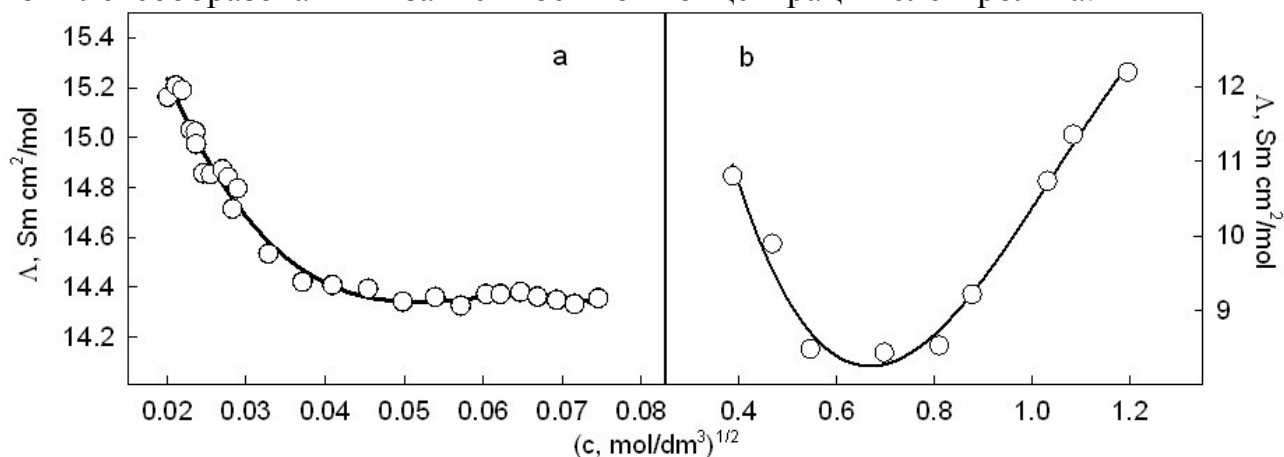
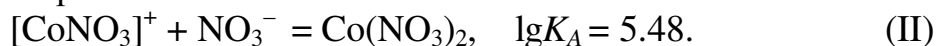


Рис. 1. Молярная проводимость растворов Co(NO₃)₂·9H₂O в ацетоне: (а) разбавленная область, (б) концентрированная область.

С использованием кондуктометрических данных в разбавленной области и авторских оценок предельной молярной проводимости и параметра наибольшего сближения ионов определена константа ионной ассоциации исследованного электролита по схеме



Наличие минимума на зависимости молярной проводимости от концентрации для концентрированных растворов объяснено сдвигом равновесия (II) влево.

[1] В. В. Матвеев, Ю. Г. Гладкий, Г. И. Скубенская, Ю. Н. Молин. ЖСХ, 1974, т. 15, № 5, с. 931-933.

ЭМПИРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ В РАСТВОРАХ

Шутка В.Д., Ефимов П.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

pavel.v.efimov@univer.kharkov.ua

Комплексообразования ионов в растворах играют важную роль во многих химических, биологических, технологических процессах. Количественной характеристикой комплексообразования служит константа комплексообразования K (или $\lg K$). Величина K зависит от сложной совокупности взаимодействий ионов, лигандов и молекул растворителя под воздействием внешних факторов температуры и давления. Теоретическое описание процесса комплексообразования еще далеко до своего завершения. Поэтому представляется целесообразным рассматривать различные эмпирические подходы.

В данной работе, на основе обширных литературных данных были проанализированы значения $\lg K$ ионов лантаноидов с органическими лигандами в водных растворах нитрата калия с ионной силой 0.1 моль/л при температурах 20 или 25 °С. Выбор растворителя, температуры, фонового электролита и ионной силы обусловлен наличием литературных данных. Выбор ионов лантаноидов определялся относительным сходством их химической природы (электронного строения) и равенством зарядов (+3). Предполагая таким образом, что различия в константах комплексообразования в рассматриваемых системах обусловлены природой лиганда и размерами иона (R).

Проанализированы зависимости $\lg K$ от $1/R$. Подавляющее большинство зависимостей имеет кусочно-линейный характер, хорошо известный в литературе как «гадолиниевый излом». Соответствующие участки зависимостей аппроксимировались линейной зависимостью вида

$$\lg K = \frac{A}{R} + B.$$

В некоторых случаях величины A и B неизменны во всем интервале значений ионных радиусов. Такой подход имеет преимущество по сравнению с выбором $\lg K$ для реперных ионов, так как дает возможность оценить не только абсолютное значение величины, но и степень влияния фактора размера иона.

Дальнейшему анализу подвергались параметры A и B полученных зависимостей. Сделана попытка традиционными методами QSPR (количественные соотношения структура-свойство) найти зависимости A и B от значений молекулярных дескрипторов для ряда органических лигандов.

Полученные результаты могут быть использованы как характеристики комплексообразующей способности лигандов, а также для прогнозирования значений констант комплексообразования ионов лантаноидов в растворах.

ВПЛИВ ОРГАНОГЛИНИ НА ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНГЛІКОЛЮ ТА КАРБОНАНОТРУБОК

Яковлев Ю.В., Лисенков Е.А., Письменна О.Ю., Кленко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
ealisenkov@mail.ru

Карбонанотрубки (КНТ) є ідеальними наповнювачами для полімерних композитів завдяки своїм унікальним електричним [1], теплофізичним [2] та механічним властивостям [3]. Електропровідні полімерні композити, що містять КНТ, викликають підвищену увагу науковців через різноманітність застосувань для виготовлення електростатичних матеріалів, фотоелектричних пристроїв та електропровідних покриттів [4]. Однак, КНТ здатні до утворення агломератів, завдяки дуже сильним Ван-дер-Ваальсівським силам притягання, що обмежує їх використання [5]. Для вирішення цієї проблеми, поверхню КНТ хімічно модифікують для покращення диспергування у полімерній матриці а також для зменшення сил притягання і запобіганню агломерації [6]. Проте, цей метод призводить до порушення ідеальності атомної структури нанотрубок, тому провідність КНТ значно знижується [7]. Одним з найперспективніших методів покращення властивостей систем, що містять КНТ є введення до їх складу неорганічних нанонаповнювачів, таких як оксиди металів та шаруваті силікати (органоглини). Ці наповнювачі запобігають агломерації КНТ, що приводить до зниження порогу перколяції. При введенні таких нанонаповнювачів вдається покращити не тільки електричні але й механічні властивості композитів [8].

Метою дано роботи було дослідження впливу шаруватого силікатного нанонаповнювача – органомодифікованого лапоніту (ОЛП), на властивості модельної системи на основі поліпропіленгліколю (ППГ) та КНТ.

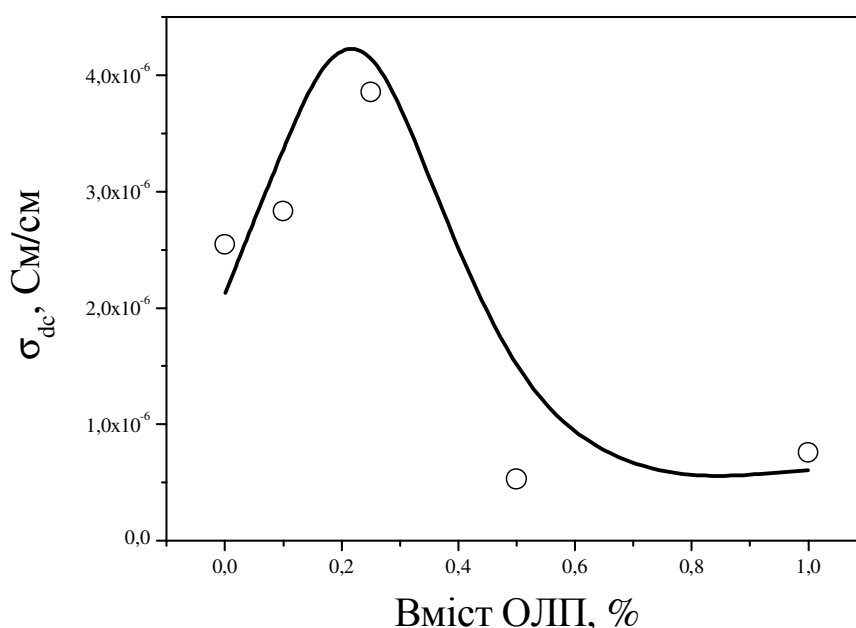


Рис. 1. Залежність провідності при постійному струмі від вмісту ОЛП для системи ППГ + 0,2 % КНТ.

В результаті проведених досліджень було показано, що в системі ППГ-КНТ поріг перколяції становить 0,45 %. Використовуючи теорію перколяції та скейлінговий підхід були розраховані значення критичних індексів, за допомогою яких можна судити про процеси структуроутворення в даній системі. Було показано, що система ППГ-КНТ має фрактальну структуру. Встановлено, що введенням ОЛП можна суттєво впливати на структуру та електричні властивості досліджуваної системи. Залежність провідності при постійному струмі від вмісту нанонаповнювача приведені на рис. 1. Для досліджень впливу ОЛП на процеси агломерації нанотрубок була обрана система ППГ + 0,2 % КНТ. З рис. 1. видно, що залежність провідності від концентрації органоглини має екстремальний характер. Вона спочатку зростає, досягаючи максимуму при 0,25 % вмісті ОЛП, а потім спадає.

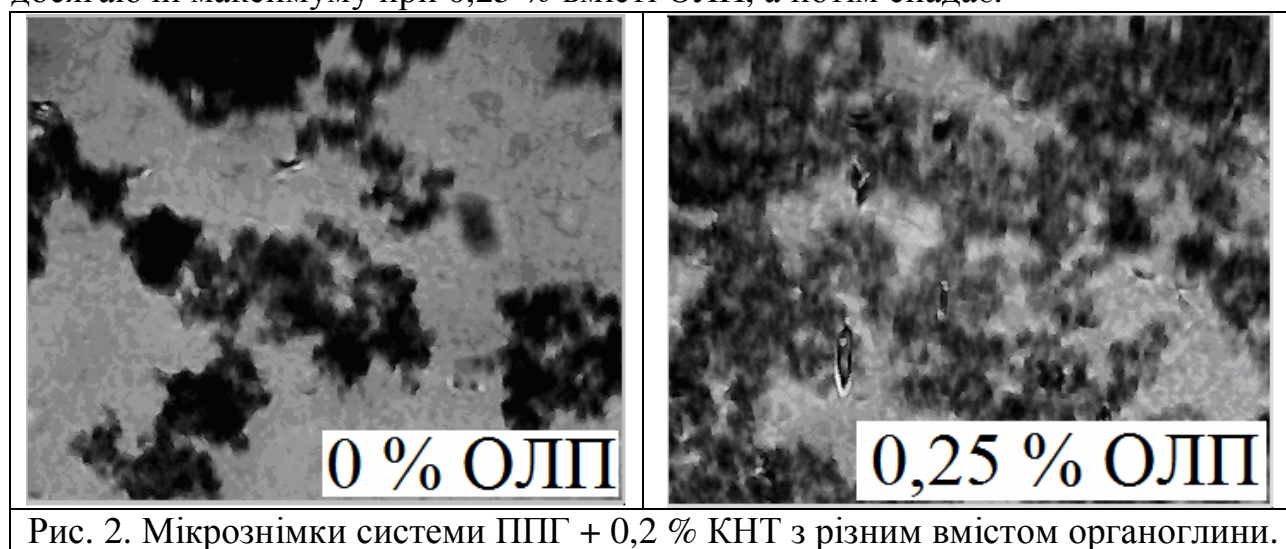


Рис. 2. Мікрознімки системи ППГ + 0,2 % КНТ з різним вмістом органоглини.

Зростання провідності пов'язане з руйнуванням агломератів нанотрубок і “розпушуванням” кластерів. Цей ефект підтверджується мікроструктурними дослідженнями (рис. 2). При подальшому наповненні системи ППГ-КНТ, провідність знижується, що пов'язано з блокуванням провідних каналів між кластерами КНТ. Пластинки ОЛП виступають в якості стеричних перешкод для руху електронів у місцях контактів нанотрубок між собою. Отже, з введенням невеликої кількості органоглини відбуваються значні зміни в структурі та властивостях нановмісних систем на основі ППГ.

- [1] Postma H.W.C., Teepen T., Yao Z., etc. // *Science*. – 2001. – 293. – P. 76-79.
- [2] Pop E., Mann D., Wang Q., etc. // *Nano Lett.* – 2006. – 6. – P. 96-100.
- [3] Coleman J.N., Khan U., Gun'ko Y.K. // *Adv. Mater.* – 2006. – 18. – P. 689-706.
- [4] Yu A., Hu H. // *Compos. Sci. Technol.* – 2006. – 66. – P. 1190-1197.
- [5] Zhang J., Mine M., Zhu D., Matsuo M. // *Carbon*. – 2009. – P. 1311-1320.
- [6] Bahr J.L., Tour J.M. // *J. Mater. Chem.* – 2002. – 12. – P. 1952-1958.
- [7] Park H., Zhao J., Lu J.P. // *Nano Lett.* – 2006. – 6. – P. 916-919.
- [8] Liu L., Grunlan J.C. // *Adv. Funct. Mater.* 2007. – 17. – P. 2343-2348.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Ivlev A. S.	166	Вербицкая А. В.	40
Kalugin O. N.	166	Верех Д. О.	14
Абайханова В. Д.	146	Веселова Н. В.	156
Авдеенко А. П.	79, 95, 98, 114, 116	Ветров И. В.	81
Агеенко В. Н.	204	Витушкина С. В.	21
Аксьонова О. Ф.	156	Волкова Л. К.	170
Алексеев С. О.	29, 48	Воловенко Ю. М.	120
Амируллоева Н. В.	191	Волощук А. Г.	207
Анищенко А. А.	83, 136	Воронина В. В.	83, 86
Антал І. П.	51	Воронов Г. К.	24
Антонюк Н. Г.	140, 159	Воронов С. А.	112, 138
Афанасьєва О. Ю.	36	Ворошилова Ю. В.	193, 197
Бабкина А. Е.	152	Вострес В. Б.	112, 138
Барабан А. Ю.	200	Вострикова Т. П.	71
Барчий И. Е.	30	Вьюнник И. Н.	194
Баумер В. Н.	26, 79	Гаврилюк Д. Я.	96, 128
Бахмет А. В.	153	Гаврилюк Н.В.	17
Безкровная О. Н.	189	Гайдай А. В.	123
Белобородов Д. А.	76, 124	Гайдай О. В.	100
Беспалько Ю. М.	154	Галат М. Н.	52
Билецкая М. Ю.	77	Галиакберова Ф. Н.	77
Бишкіна Т. Д.	154	Гарькавенко В. В.	57
Блажеевский Е.	118	Герасимова М. В.	158
Бобраніцька Ю. О.	155	Гладій А. І.	41
Бойко Н. М.	115	Говорун Д. М.	184
Бойченко А. П.	38, 46, 50, 52, 55, 56, 61	Горак Ю. І.	105
Бондаренко Я. А.	45	Грибова Н. Ю.	173
Бортник О. О.	146	Григорович О. В.	90
Брагина Л. Л.	24	Гринда Ю. М.	22
Будішевська О. Г.	112, 138	Гринь С. В.	29
Булавін Л. А.	184	Грот У.	120
Булгакова А. В.	38	Гумерова Н. І.	19
Бурбан А. Ф.	159	Гуртовой Д. В.	205
Бутузов Г. Н.	144	Давідовіч І. С.	159
Бутузова Л. Ф.	81, 84, 87, 91, 103, 144	Деньга Ю. М.	71
Бучкевич І. Р.	134	Дерека Б. А.	160
Вавилова С. М.	15	Дорошенко А. О.	90, 147, 160
Варченко В. В.	55	Дорошкевич В. С.	68
Васильева В. М.	79	Дробышев Е. Ю.	15
Вахитова Л. Н.	93	Дрозд А. В.	47
Ващук А. В.	155	Дулина Н. А.	172
Вера М.	118	Думанчук Н. Я.	22
		Дутка В. С.	175
		Дяченко С. Я.	188
		Ельцов С. В.	176

Ефимов П. В.	152, 153, 212	Косьянов Д. Ю.	172
Євлаш В. В.	156	Кравченко О. С.	90
Євтушенко Ю. А.	43	Краснянчин Я. Н.	63
Живолуп Д. Г.	83	Кузема П. О.	48
Живолуп Д. Г.	86	Кулакова В. О.	91
Жилиєва М. Ю.	162	Кулик Р. С.	211
Житняковская Я. А.	45	Куликов А. Ю.	52
Задорожня Т. В.	84	Кулык О. Г.	124
Задкович Б.	118	Куманьова М. О.	43
Заіченко О. С.	115	Кунько А. С.	22
Замігайло Л. Л.	142	Кухарук Е. В.	173
Запорожець О. А.	66	Лахтаренко Н. В.	93
Захаров А. Б.	164	Левандовский И. А.	123
Зиолковский Д. В.	162	Левандовський І. А.	100
Зубатюк Р. И	86	Левин М. Г.	56
Ивашенко А. Л.	46	Левченко В. А.	121
Ічетовкіна К. В.	108	Левчик В. М.	29
Кайда Е. Ю.	93	Леденева О. П.	95
Калмыкова М. С.	38	Лелюх М. І.	96
Калугин О. Н.	177, 180, 186, 193 194, 197, 204, 211	Лехновський М. В.	175
Камінський Д. В.	110	Лисенков Е. А.	213
Капран Л. А.	123	Литвин Р. З.	105
Карножицкий П. В.	61	Логинова Л. П.	38, 40, 46, 50, 55
Кирсанов К. Г.	168	Лозинська Л. В.	64
Кібкало Б. В.	107	Луговая А. А.	168
Кладніцка О. В.	155	Лукавенко О. Н.	176
Клепко В. В.	213	Лукинова Е. В.	193
Кобаса І. М.	207	Лукинова Е. В.	211
Коваленко С. М.	121	Маковский Р. В.	81, 84, 87 91, 103
Козьма А. А.	30	Манжос Ю. В.	126
Колинько Д. Н.	47	Мареха Б. А.	177.
Колобова В. В.	175	Маркин А. А.	178
Колос Н. М.	107, 142	Марков В. В.	50, 57
Колосов М. А.	76, 124	Марков В. И.	132
Коновалова И. С.	101	Маршалок Г. О.	41
Коновалова О. Ю.	40	Матвійчук О. Ю.	51
Коновалова С. А.	79, 95, 98 116, 114	Матійчук В. С.	105
Коренкова И. Н.	87	Медведев Е. Е.	180
Коритко Д. М.	48	Мельников А. Ю.	52
Кормош Ж. О.	51	Метка О. О.	137
Коробченко М. А.	170	Мирный А. В.	56
Корытник О. А.	21	Миронова Г.И.	24
Костина М. В.	89	Миронович Л. М.	89
		Митченко С. А.	202

Михайличенко О. Н.	98	Походило Н. Т.	148
Михальчук В. М.	168, 170, 205	Пузан А. Н.	26
Мітіна Н. Є.	115	Радіо С. В.	14, 19
Мітленко О. Г.	100	Решетняк Е. А.	45, 54, 72
Мурлыкина М. В.	101	Родионов В. Н.	146
Мусянович Р. Я.	134	Розанцев Г. М.	14, 15, 19
Мчедлов–Петросян Н.О.	17	Романьков Д. А.	114
Мясоедов А. Ю.	182	Рошаль А. Д.	118
Наливкина А. О.	103	Рублева Е. Д.	191
Невський О. В.	90	Руднев В. А.	61
Немец Н. Н.	54	Рябцева А. О.	115
Нещадін А. О.	105	Рябчунова А. В.	193
Никитина Н. А.	45	Саввин Ю.Н.	17
Нікішин Д. І.	107	Санталова А. А.	116
Ніколаєнко Т. Ю.	184	Саросика И. О.	15
Новикова О. В.	54	Сахно Я. И.	101, 130
Новіков В. П.	134	Свечкарёв Д. А.	147, 160
Образцов В. Б.	191	Свечкарёв Д. А.	90
Обушак М. Д.	105	Сердюк И. Э.	118
Одноволова А. М.	55	Серикова Ю. Ю.	194
Олар С. Н.	71	Синюкова Ю. Є.	195
Онищенко В. К.	186	Сисоев Д. О.	120
Орлов В. Д.	76, 124	Сілін О. В.	121
Осипов А. В.	56, 57	Сірій Д. Ю.	121
Остапчук Ю. В.	115	Склярова А. С.	146
Отрошко Н. О.	156	Следзевская А. Б.	63
Падалко Е. И.	72	Смага С. Р.	197
Паламарчук Г. В.	79, 114	Снежко Д. В.	45
Панасенко І. О.	108	Совин О. Р.	64
Пантелеймонов А. В.	63, 70	Совински П.	118
Панченко В. Г.	180, 186, 194	Соловьян А. А.	123
Папонов Б. В.	108	Соломко Н. Ю.	112
Пастушкина И. О.	72	Співак В. В.	27
Пашинова О. В.	59	Станько О. В.	134
Пилипенко О. І.	188	Стародуб В. А.	21
Пиріг А. М.	110	Старченко О. И.	124
Письменна О. Ю.	213	Стасевич М. В.	134
Плаксій А. Г.	189	Степаненко А. Д.	126
Платонов М. О.	134	Степаненко І. О.	128
Плетенец А. В.	83, 136	Степанова О. В.	198
Польова І. С.	41	Стойка Р. С.	115
Полюжин І. П.	41	Сторчак З. О.	29
Попадюк А. І.	112	Стрельникова О. С.	54
Попов А. Ф.	93	Суйков С. Ю.	198
Поспелов О. П.	188	Тацькар А. Р.	30

Ткач В. І.	43, 59	Яковлев Ю. В.	213
Ткаченко В. В.	130	Яцишин М. М.	22
Ткаченко О. С.	200		
Трохименко А. Ю.	66		
Фарат О. К.	132		
Федоренко О. Ю.	195		
Филиппенко Т. А.	173		
Фирсова М. Н.	68		
Фігурка О. М.	134		
Фролова А. М.	38		
Хазипов О. В.	202		
Хапатьяко А. А.	136		
Харин К. А.	204		
Хлань Д. О.	137		
Хмаренко Д. А.	68		
Хоменко О. І.	138		
Хрептий Д. А.	205		
Христенко І. В.	36, 200		
Цимбал Л. В.	32		
Цимбалюк В. В.	207		
Цыганков А. В.	86		
Цымбалюк К. К.	71		
Чабан М. О.	140		
Чебанов В. А.	101, 130		
Чейпеш Т. А.	209		
Чекайло М. В.	138		
Чечіна Н. В.	142		
Чигирин О. И.	211		
Чиркина М. А.	195		
Шакир Ш. М.	144		
Шалыгина О. В.	24		
Шамота Т. В.	146		
Шарапа Д. І.	100		
Шарапов В. Ю.	147		
Швед О. М.	154		
Шевченко В. Н.	72		
Шендрик А. Н.	68		
Шийка О. Я.	148		
Шитель Ю. В.	149		
Шишкин О. В.	79, 114		
Шишкина С. В.	130		
Штамбург В. В.	83, 86, 136		
Шубіна Т. Е.	100		
Шульга Ю. Л.	32		
Шутка В. Д.	212		

ЗМІСТ

Програма конференції	3
Неорганічна хімія.....	13
Аналітична хімія	35
Органічна хімія	75
Фізична хімія.....	151
Авторський покажчик.....	215

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

Третя Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2011"
(ХКЧ'11)

Тези доповідей

18–21 квітня 2011 року

Відповідальні за випуск *Н. О. Леонова, Б. А. Дерєка*

Комп'ютерна верстка *Я. В. Колесник*

Підписано до друку 13.04.11

Папір офсетний

Друк. арк – ?????

Ціна договірна

Обл.-вид. арк. – ????

Формат 60x84/16

Друк різнограф

Наклад 150 прим.

Зам. ??? – ??
