

Міністерство освіти і науки молоді та спорту України

Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна

Четверта Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2012"
(ХКЧ'12)

Тези доповідей

23–26 квітня 2012 року

Харків
2012

Четверта Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2012" (ХКЧ'12), 23–26 квітня 2012 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012.– 350 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
Юрченко О. І.	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
Дерека Б. А.	голова СНТ факультету
Леонова Н. О.	голова Ради аспірантів та докторантів хім. факультету
Колесник Я. В.	доцент каф. неорганічної хімії, к.х.н.
Марков В. В.	м.н.с., асистент каф. хімічної метрології
Чечіна Н. В.	голова СНТ кафедри органічної хімії
Вовчинський І. С.	голова СНТ кафедри неорганічної хімії
Булгакова А. В.	голова СНТ кафедри хімічної метрології
Захаров А. Б.	голова СНТ кафедри хімічного матеріалознавства

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

23 квітня

Реєстрація та поселення учасників: 8⁰⁰–18⁰⁰
 15¹⁵ – 17⁰⁰ Проведення наукового майстер-класу від провідних учених-хіміків Харківського науково-технологічного комплексу "Інститут монокристалів" Національної Академії Наук України за темою "Як написати наукову статтю високого рівня"

24 квітня

Реєстрація та поселення учасників: 8⁰⁰–13⁰⁰
 Екскурсія до стадіону "Металіст": 10⁰⁰–11⁰⁰
 Урочисте відкриття конференції: 13³⁰–14⁰⁰
 Робота в секціях: 14⁰⁰–19³⁰

Неорганічна хімія

- Бекірова З. З. Координационные соединения Самария(III) и Неодима(III) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она 18
- Божій О. С., Розанцев Г. М., Пойманова О. Ю. Синтез декавольфраматів на основі дослідження стану ізополівольфрамат-аніонів у водно-органічних розчинах 20
- Бондус С. М., Соловійов В. В. Моделювання механізму багатоелектронного переносу через гетерогенну межу електрод-іонний розтоп..... 22
- Борзенко О. В., Ляшок Л. В., Сьомкіна О. В., Токарева І. А. Синтез композитних електродів Al₂O₃-Pd та Al₂O₃-Cu..... 24
- Борисова Е. В., Гетьман Е. И., Зеленская А. А., Чернякова Ю. Н. Получение силикатов Лантана и Европия со структурой апатита..... 25
- Войнова Е. В., Жарский Н. И., Абраменко В. Л. Синтез и ИК-спектроскопическое исследование комплексов диоксомолибдена(6+) и вольфрама(6+) с о-оксиазометинами..... 27
- Гаркавченко В. Г., Кириченко А. С., Жарский Н. И., Абраменко В. Л. Молекулярные и внутрикомплексные соединения диоксодихлоридов Молибдена и Вольфрама с салицилиденалкогольиминами..... 29
- Примаченко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Гринева Н. И. Вибролитые изделия корундового состава с добавкой оксида хрома для службы в футеровке реакторов производства технического углерода..... 31
- Давиденко О. О., Сокольський В. Е. Дослідження процесів фазоутворення в керамічному зварювальному флюсі складу (мас.%) MgO(40)-Al₂O₃(25)-SiO₂(10)-CaF₂(25)..... 33
- Дятленко Л. М., Лобачев В. Л. Кинетика катализированного борной кислотой окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в водно-спиртовых средах 35
- Сленіч О. В., Солопан С. О. Синтез і властивості феромагнітних наночастинок (La,Sr)MnO₃ осаджених із неводних розчинів..... 37

<u>Зульфигаров А. О., Потаскалов В. А., Андрийко А. А.</u> Исследование процесса пиролиза природного графита, модифицированного комплексным соединением 2Co-Ni с триэтанололамином	39
<u>Камнева Н. Н., Беликов К. Н., Софронов Д. С.</u> Влияние условий синтеза на формирование микро- и наночастиц ZnS из тиомочевинных растворов	41
<u>Клішин М. О., Брусиловець А. І.</u> Дослідження кристалічної структури триізопропоксихлориду стануму	42
<u>Коваленко В. Ю., Смирнова О. Ю., Штефан В. В.</u> Одержання металооксидних каталітично-активних покриттів на титані	44
<u>Коритко Д. М., Алексєєв С. О., Лисенко В. В.</u> Вуглецеві наночастинки, отримані шляхом електрохімічного розчинення карбїду кремнію	46
<u>Красносельский С. С., Тайдаков И. В.</u> Синтез и люминесцентные свойства комплекса Sm(III) с (1,3-бис(1,3-диметил-1H-пиразол-4-ил)пропан-1,3-дионом и 1,10-фенантролином	47
<u>Креч А. В., Штефан В. В.</u> Електрохімічне осадження сплавів на основі Молибдену	49
<u>Лысейко Л. Н., Муратов Н. Н., Шапкин В. А.</u> Изменение рН растворов хлоридов щелочных металлов при вращении в магнитной воронке	51
<u>Маланьяк Х. І., Лисий О. Б., Жак О. В., Орищин С. В.</u> Система Nd-Pd-P та кристалічна структура сполук LnPd ₃ P	52

Аналітична хімія

<u>Байталюк Т. П., Пашинова О. В., Ткач В. І.</u> Вибір аналітичного реагенту в іонометричному визначенні аспартаму (харчова добавка Е-951)	88
<u>Белякова А. О., Кобилінська Н. Г., Федорчук О. І.</u> Розробка методики парофазового аналізу діоксану з попереднім концентруванням методом твердофазної екстракції	90
<u>Белова О. О., Булгакова А. В., Теленя Ю. В., Подобна І. О.</u> Ультразвук в в руйнуванні органічних сполук свинцю, міді та кадмію в природних розсолах та розчинах кухонної солі	92
<u>Варченко В. В., Гребенюк Н. Н.</u> Изучение испарения наночастиц CoFe ₂ O ₄ , TiO ₂ и Ag с использованием электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии	94
<u>Вербицкая А. В., Лукашова М. С., Беликов К. Н.</u> Твердофазные экстрагенты на основе каликс[4]аренов с фосфиноксидными группировками	96
<u>Гресь Д. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.</u> Повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения меди путем использования ПАВ	97
<u>Грїтченко О. Є., Семеншин Д. І., Тимошук О. С.</u> Вольтамперометрія 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4H-піразол-4-їліден)гідразино]-бензенсульфонату натрію у водних розчинах	98
<u>Дармограй Н. М.</u> Ідентифікація міртазапіну методом хромато-мас-спектрометрії	100

<i>Жмайло А. Д., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения железа путем применения поверхностно-активных веществ.....	102
<i>Журба К. С., Кормош Ж. О.</i> Потенціометричний сенсор для визначення 2,4-дихлорфеноксоцтової кислоти	103
<i>Загревский П. М., Плесская Е. В., Ивченко Н. В., Решетняк Е. А.</i> Индикаторные пленки для фотометрического и визуально-тестового определения Al(III) в водных средах.....	104
<i>Зубеня Н. В., Кормош Ж. О.</i> Потенціометричні сенсори для визначення ампролію.....	106
<i>Калитовська М. Б.</i> Спектрофотометричне визначення Меркурію у крові.....	108
<i>Книга А. Е., Егоров Р. Б., Кулик А. В., Лемшико Т. Н., Лемшико Е. Н., Горювая О. А., Погребская А. В., Юрченко О. И., Мельник В. В., Корнус И. В., Грицаенко С. В.</i> Контроль содержания нитрат-ионов в водах Харьковской области	110
<i>Колисник А. В., Леонова Н. А.</i> Спектрофотометрическое микротитрование хелатов <i>d</i> -элементов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде	111
<i>Кривич О. Л., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Влияние природы и концентрации поверхностно – активных веществ на аналитический сигнал при атомно-абсорбционном определении цинка	113
<i>Лавра В. М., Базель Я. Р., Гнида М. П.</i> Нова методика визначення ультрамалих кількостей аніонних поверхнево-активних речовин	114
<i>Лазарева А. О., Мироняк М. О., Ткач В. І.</i> Визначення стевіозиду методом амперометричного титрування	115
<i>Лобзіна Ю. М., Мироняк М. О., Ткач В. І.</i> Антиоксидантна активність водних екстрактів стевії.....	117
<i>Лонгус К. С., Темников А. В., Меломер Р. Г., Колесник А. В., Ушкалов Е. В., Грицаенко С. В., Кулик А. В., Егоров Р. Б., Варавин А. Н., Корнус И. В., Мельник В. В.</i> Протонирование кислот, входящих в цикл кребса. протонирование сукцинат-иона в растворах NaCl	118
<i>Книга А. Е., Лонгус К. С., Москалёв В. Б., Каширин О. О., Кама Али, Хан, Арда Махамнад, Пуляев С. А., Умникова Е. Э., Юрченко О. И., Грицаенко С. В., Корнус И. В., Мельник В. В.</i> Исследование процессов протонирования анионов дикарбоновых, тио- и дитиодикарбоновых кислот в растворах хлоридов натрия и калия.....	119
<i>Луценко Н. В., Мироняк М. О., Ткач В. І.</i> Визначення гліцирризину в коренях солодки методом амперометричного титрування.....	120
<i>Мазуренко Є. О., Шевченко О. В., Тананайко О. Ю., Матье Етьенн, Алан Валькаріус</i> Амперометричні біосенсори для визначення сорбітолу та глюкози на основі золь-гель модифікованих нановолокон та нанотрубок.....	122

Органічна хімія

<i>Андрієвський А. П., Литвиненко С. Л.</i> Активация метана комплексами палладія	160
<i>Андрюшина О. С., Рожнова Р. А.</i> Дослідження біодеградації біологічно активних поліуретансечовин в модельному середовищі 199, яке імітує плазму крові	162
<i>Буровская А. А., Олейник Н. М., Лящук С. Н.</i> Реакция 2-арилденамино-1,3-тиазолов с сульфеном. состав продуктов и их структура	164
<i>Воробей В. І., Петко К. І., Григоренко. А. О.</i> орто-заміщені похідні феніліміну гескафтороацетону	166
<i>Гомза Ю. В., Литвин Р. З., Вергун В. М., Горак Ю. І., Матійчук В. С., Обушак М. Д.</i> Новий підхід до синтезу 5-оксо-2-арил-гексагідро[2,3- <i>f</i>]ізобензофуран-4-карбонових кислот	167
<i>Грищенко Г. О., Нестерова О. Ю., Компанець М. О.</i> Каталітична аеробна ароматизація 1,4-дигідропіридинів ганчу	168
<i>Гунчак С. А., Пертель С. С.</i> Регио- и стереоселективный синтез аномерных сложных эфиров <i>N</i> -ацетил- <i>D</i> -глюкозамина	170
<i>Гуртовая Е. В., Богза С. Л., Суйков С. Ю.</i> Целенаправленный поиск биологически активных соединений в ряду 2,3-бензодиазепина и пиразолоизохинолина	172
<i>Данилко Д. І., Петко К. І., Майборода О. І.</i> Взаємодія тетрахлороетилену з похідними імідазолу, бензімідазолу, індолу та пірролу	173
<i>Демченко С. А., Ядловський О. Є.</i> Синтез та аналітична активність похідних [1,3]тіазоло[4,5- <i>d</i>]піридазин-4(5 <i>H</i>)-онів	174
<i>Дубина Д. М., Колісник К. В., Мішура А. М., Шамота Т. В., Родіонов В. М.</i> Синтез пентацикло[6.3.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]ундецил-4-аміну	176
<i>Жигадо С. Ю., Мітленко О. Г., Шарана Д. І., Гайдай О. В., Левандовський І. А., Шубіна Т. Е.</i> Отримання 9 та 10 дизамщених похідних C _s -трисгомокубану	177
<i>Ичетовкина Е. В., Шило И. С., Папонов Б. В.</i> Новый синтетический подход к 4-замещённым 2-метил-3-карбоксетил-5-((2-оксоиндолин-3-илиден)метил)-1 <i>H</i> -пирролам – эффективным ингибиторам рецепторных киназ	178
<i>Калкаманова О. С., Чешко А. О., Літвінов Д. О., Каратєєв А. М., Пантелеєва Л. В.</i> Вдосконалення методів синтезу циклокарбонату реакцією карбонізації фурфурилгліцидного етеру	179
<i>Клименко К. А.</i> Прогноз температурной зависимости растворимости органических соединений с помощью QSPR методологии	180
<i>Конуп В. О., Луцишин В. М., Тарас Т. М., Лучкевич Є. Р., Галярник Д. М.</i> Кінетика реакції С-азосполучення 9,10-антрахінілдіазонію	181
<i>Коренкова І. Н., Сафин В. А., Бутузова Л. Ф., Стефанова М.</i> Термохимоліз разновосстановленных углей донбасса	182
<i>Коротич О. І., Самченко Ю. М., Комарський С. А.</i> Термочутливі співполімерні гідрогелі на основі <i>N</i> -ізопропілакриламідіу	184

<u>Костова С. И., Грекова А. В., Иванченко П. А., Собор Ю. К.</u> Синтез полистирола в присутствии салицилата бис(тиосемикарбазида) меди(II).....	186
<u>Лобко Є. В., Гаголкіна З. О., Козак Н. В., Кленко В. В.</u> Обертальна дифузія нітросильного парамагнітного зонду у металовмісних поліуретанах різної топології	187
<u>Логвиненко І. Г., Дубина М. С., Жук Т. С.</u> Селективне окиснення алкілциклогексанів каталізоване N-гідроксифталімідом.....	188
<u>Луцик А. А.</u> Новый способ синтеза β-D-глюкозаминидов.....	189
<u>Любчак К. И., Назаренко К. Г.</u> Синтез имидазо[4,5-с]пирозол на основе медь-каталитической циклизации галогенамидинов.....	191
<u>Мартинюк І. С.</u> Дослідження термічних властивостей органо-неорганічних матеріалів на основі поліуретану, полігідроксиетилметакрилату та ізопропоксид титану.....	192
<u>Мітленко О. Г., Макарук О. В., Шарана Д. І., Гайдай О. В., Левандовський І. А., Шубіна Т. Е.</u> Синтез та властивості третинних похідних D ₃ -трисгомокубану	193

Фізична хімія

<u>Ананьева Д. Ю., Гуртовой Д. В., Михальчук В. М.</u> Термо-механические свойства эпоксидно-силоксановых композитов аминного отверждения.....	230
<u>Андрійчук А. П., Сычук И. В., Червонюк В. В.</u> Взаимодействие шлаков с водородосодержащими газами.....	232
<u>Єрмоленко І. Ю., Ведь М. В., Сахненко М. Д., Андрощук Д. С.</u> Електрохімічне перероблення псевдосплавів вольфраму в режимі імпульсного електролізу.....	233
<u>Баитинский С. А., Бондарев С. Н., Бондарев Н. В.</u> Моделирование влияния кислотно-основных равновесий на гальвани-потенциал мицелл ионогенных ПАВ.....	235
<u>Безуглий М. Ю., Куцевол Н. В.</u> Дослідження особливостей процесу ініціювання прищепленої полімеризації в системі декстран/Се(IV)/акриламід.....	237
<u>Букрей А. О., Берестнева Ю. В., Туровский Н. А.</u> О роли катиона Me ₄ NBr в процессе химической активации гидропероксида трет-бутила	239
<u>Бунина З. Ю., Рубцов В. И.</u> Учет равновесий при описании концентрационной зависимости электропроводности растворов электролитов в рамках квазикристаллической теории.....	240
<u>Гріщенко Л. М., Вакалюк А. В., Задерко О. М., Безугла Т. М., Діюк В. Є.</u> Функціоналізація поверхневого шару активованого вугілля азотовмісними групами	242
<u>Вакалюк А. В., Гріщенко Л. М., Задерко О. М., Безугла Т. М., Діюк В. Є.</u> Функціоналізація поверхневого шару вуглецевих волокон сірковмісними групами	243
<u>Вакслер Е. А., Ефимов П. В.</u> Расчет предельных ионных подвижностей органических ионов в воде	244

<u>Вареников А. С., Сердюк И. Э., Рошаль А. Д.</u> Кислотно-основные и спектрально-флуоресцентные свойства 7- и 4'-гидроксифлавонов	245
<u>Володченко И. И., Лесишина Ю. О.</u> Кислотный гидролиз крахмала в среде субкритической воды	247
<u>Гайдамака Т. В., Ракша Е. В., Туровский Н. А.</u> Влияние малых добавок воды в системе гидропероксид трет-бутила - Et ₄ NBr	249
<u>Годинчук Н. В., Никовская Г. Н.</u> Сорбция-десорбция биоэлементов гидрогелями акрилового ряда	250
<u>Гончаренко Е. И., Водолазкая Н. А.</u> Кислотно-основные и таутомерные равновесия флуоресцеина в растворах гликозил- и мальтозил-бета-циклодекстринов	252
<u>Григорова А. В., Клочков В. К., Седых О. О., Малюкин Ю. В.</u> Оптические свойства водных растворов нанокристаллов nReVO ₄ :Eu ³⁺ (Re = Y, Gd, La, Sm)	254
<u>Стрельцова Е. А., Гросул А. А.</u> Флотационное извлечение неионогенных поверхностно-активных веществ	256
<u>Гурская И. А., Денисова А. Ю., Цихановская И. В., Скородумова О. Б.</u> Выбор поверхностно-активных веществ для жира-магнетитовых суспензий .	257
<u>Гуртовой Д. В., Михальчук В. М.</u> Термическая устойчивость композитов на основе эпокси-аминной полимерной матрицы и силоксанового наполнителя, полученного <i>in situ</i>	258
<u>Давидович І. С., Венгель К. Г., Антонюк Н. Г., Бурбан А. Ф.</u> Одержання рН-чутливих альгінат-каррагінанових мікрокапсул для контрольованого вивільнення пептидів	260
<u>Даниленко Г. О., Сахненко М. Д., Ільїнський О. І., Лябук С. І., Богоявленська О. В.</u> Електросинтез композиційних матеріалів на основі міді	261
<u>Деркач Д. А., Христенко И. В.</u> Альтернативные подходы к оценке полярности растворителей	262
<u>Губіна А. В., Діденко К. С., Козак Н. В.</u> Поліглюкануретани на основі манози та блокованого поліізоціанату	264
<u>Жорник А. А., Красноперова А. П., Юхно Г. Д.</u> Фазовые равновесия в системах вода – (NH ₄) ₂ SO ₄ - полиэтиленгликоль	265
<u>Загорулько О. С., Чейпеш Т. О.</u> Вплив температури на спектральні властивості та йонні рівноваги флуоресцеїну при йонній силі 0.02 М	267
<u>Захаров А. Б.</u> Новый метод расчета поляризуемостей сопряженных олигомеров гетероциклических соединений	269
<u>Калиниченко К. В., Никовская Г. Н.</u> Влияние экстракции тяжелых металлов на поверхностные свойства биокolloидов и устойчивость природной коллоидной системы илового осадка после биохимической очистки сточных вод	271
<u>Колодезний Д. Ю., Свечкарєв Д. А., Дорошенко А. О.</u> Исследование возможности и механизма протекания двойного фотопереноса протона в молекуле бис-флавонола	273

<i>Коновалова О. В., Ефимов П. В.</i> Расчет предельной ионной подвижности и свободной энергии гиббса сольватации иона H^+ в неводных растворителях...	275
<i>Коровина А. С., Водолазкая Н. А.</i> Протолитические равновесия флуоресцеина в растворах, содержащих модифицированные циклодекстрины.....	276
<i>Корсун Ю. В., Мчедлов-Петросян Н. О., Ермолаева Ю. В.</i> Исследование закономерностей получения нанокристаллов CdS и их концентрирование на поверхности сферических темплат.....	278
<i>Косай А. А., Калиниченко Е. А., Каниболоцкая Л. В., Шендрик А. Н.</i> Механизм окислительных трансформаций дигидроксибензолов в водно-щелочных средах.....	280
<i>Кравченко В. В., Барабан А. Ю.</i> Сорбция индигокармина аминокремнеземом.....	281
<i>Кравченко О. С., Невський О. В., Григорович О. В., Свєчкарьов Д. А., Дорошенко А. О.</i> Комплексоутворення гетероарильних похідних 3-гідроксихромону з йонами важких металів для створення флуоресцентних сенсорів.....	282
<i>Кухарь М. В., Камалова Ю. А., Литвин Ю. Ю., Ельцов С. В.</i> Потенциометрическое исследование ионизации некоторых жирных кислот в мицеллах ПАВ.....	284

25 квітня

Експерсія до Музею природи Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (www.univer.kharkov.ua/ua/structure/museums/nature).....	10 ⁰⁰ –11 ³⁰
Експерсія до Музею історії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (www-museum.univer.kharkov.ua)	12 ⁰⁰ –13 ⁰⁰
Робота в секціях	13 ³⁰ –18 ⁰⁰
Експерсія до Харківського планетарію	18 ¹⁵ –19 ¹⁵
Урочисте закриття конференції	19 ³⁰ –20 ⁰⁰

Неорганічна хімія

<u>Медведев В. В., Шишкин О. В.</u> Супрамолекулярная архитектура молекулярных кристаллов проявляющих механическую деформацию сдвига.....	54
<u>Менькач С. В., Пенкова Л. В., Павленко В. А., Варзацкий О. А., Воложанина А. В., Волошин Я. З.</u> Новая макробициклическая система с пиразолоксимным фрагментом.....	56
<u>Нищименко Г. А.</u> Координационные соединения лантанидов со спейсерированными 1,2,4-триазолами.....	58
<u>Павлюк М. В., Маханькова В. Г.</u> Прямий синтез різнометалічних комплексів M/V (M = Co, Mn) – потенційних каталізаторів процесів окиснення.....	60
<u>Пестова А. В., Панченко А. В., Питак О. Я., Чиркина И. А., Лисачук Г. В., Чиркина М. А., Питак Я. Н.</u> Термостойкие глазури для фасадной керамики с термообработкой по скоростному режиму обжига.....	62
<u>Пустовойченко М., Дзевенко М., Тиванчук Ю., Каличак Я.</u> Нові представники гомологічної серії $R_{m+n}M_{2n}X_m$	63
<u>Пузан А. Н., Баумер В. Н.</u> Структура α -модификации безводных оксалатов переходных металлов.....	64
<u>Роман А. О.</u> Синтез, будова та властивості цис-тетрахлоро-ди- μ -карбоксилату диренію з феруловою кислотою.....	66
<u>Савенко Н. В., Штефан В. В., Шевякин С. В.</u> Корозійна поведінка вольфрамвмісних оксидних шарів на титані.....	67
<u>Сидоренко Д. В., Каратєєв А. М., Гуріна Г. І.</u> Дослідження впливу співвідношення компонентів на час протікання реакцій при синтезі гліфталевого олігомеру.....	69
<u>Смага С. Р., Солопан С. А., Белоус А. Г.</u> Синтез слабоагломерированных наночастиц кислород и протон проводящих материалов.....	71
<u>Стецюк О. М., Петрусенко С. Р.</u> Прямий синтез гетеротетраядерних $Cu^{II}_3Mn^{III}$ комплексів кубанового типу.....	73
<u>Токарев В. В., Софронов Д. С.</u> Получение CdSe в щелочном растворе.....	74
<u>Фатєєв Є. Д., Солопан С. О.</u> Особливості синтезу та властивості феромагнітних наночасток $(La,Sr)MnO_3$ отриманих з мікроемульсій.....	75

<u>Філеп М. Й., Сабов М. Ю., Малаховська-Росоха Т. О.</u> Аналіз фізико-хімічної взаємодії у системі Tl-Pb-Ge.....	77
<u>Черненко Л. В., Андрійко О. О.</u> Отримання нанодисперсних систем типу K-Nb-O та легування їх сполуками Феруму.....	79
<u>Черненко Т. С.</u> Взаимодействие жидкого стекла с органическими веществами.....	80
<u>Чигорін Е. М.</u> Прямий синтез гетерометалічних комплексів заліза з основами шиффа.....	82
<u>Шанаев А. М., Юрченко Ю. В.</u> Построение и исследование физико-химических диаграмм сложных систем методами программируемой компьютерной графики.....	84
<u>Шилін С. І.</u> Явище спінового переходу в деяких триазолвмісних комплексах заліза(II).....	85

Аналітична хімія

<u>Малько А. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.</u> Влияние, природы и концентрации поверхностно-активных веществ на аналитический сигнал при атомно-абсорбционном определении кадмия.....	124
<u>Марковский А. А., Ренкевич А. Ю., Бойченко А. А., Куликов А. Ю.</u> Факторы, влияющие на скорость восходящего элюирования в мицеллярной тонкослойной хроматографии на нормально-фазовых сорбентах.....	125
<u>Мартиненко Л., Пашинова О. В., Ткач В. І.</u> Іонометричне визначення нікотинової кислоти.....	127
<u>Матвійчук О. Ю., Антал І. П., Кормош Ж. О., Шевчук Ю. В.</u> Виготовлення та дослідження мембранних сенсорів для визначення мефенамінової та фенілантранілової кислот.....	129
<u>Морозова Г. И., Юрченко О. И., Титова Н. П.</u> Влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на аналитический сигнал при атомно-абсорбционном определении марганца.....	131
<u>Мудрик О. І., Совин О. Р., Пацай І. О.</u> Оптимізація спектрофотометричних методик на основі даних про хімічні рівноваги в системі «аналітичний реагент – іон металу».....	132
<u>Немец Н. Н., Падалко Е. И., Усенко А. Э., Пантелеймонов А. В., Решетняк Е. А.</u> Бинарное тестирование Fe(III), SO ₄ ²⁻ и H ₂ S В возвратных попутно-пластовых подземных водах.....	134
<u>Новиков Д. О., Лонгус К. С., Островерх А. И., Корнус И. В., Мельник Ю. В., Стариков И. В., Грицаенко С. В., Могилевский В. Н., Мельник А. Ю., Аргунов О. Н., Мельник В. В.</u> Атомно-абсорбционное определение состава лечебных глин.....	136
<u>Одноволова А. М., Чернышева О. С.</u> Влияние мицеллярной среды поверхностно-активных веществ на кислотно-основные и спектральные свойства домперидона.....	138
<u>Осипов А. В., Юрченко О. И.</u> Особенности валидации методик спектрофотометрического определения лекарственных средств.....	139

<i>Райлян С. М., Зайцева Н. В., Зайцев В. М.</i> Застосування біфункціонального хімічно модифікованого SiO ₂ для моніторингу хромвмісних стічних вод з гальванічних підприємств м. Києва	140
<i>Рибалко О. О., Пашинова О. В., Ткач В. І.</i> Електрохімічне визначення цикламату через продукт його деструкції	142
<i>Різун Т. О., Пашинова О. В., Ткач В. І.</i> Розробка методики кількісного визначення сахарину через продукт його деструкції методом амперометричного титрування	144
<i>Романовська Н. І., Герда В. І.</i> Сорбційні властивості нових карбонатвмісних оксид/гідроксидних адсорбентів на основі Феруму і Церію по відношенню до шкідливих аніонів	146
<i>Рубайло А. Ю., Дрозд А. В.</i> Спектрофотометрическое определение бетанинового поверхностно-активного вещества в виде ионного ассоциата с бромфеноловым синим в хлороформе	147
<i>Сиротчук О. А., Дідух І. Р.</i> Особливості визначення тримебутину методом рідинної хроматографії з використанням пентафторфенільної нерухомої фази	148
<i>Следзевская А. Б., Пушкарева Я. Н., Семибратова П. В., Пантелеймонов А. В.</i> Хемометрические и статистические методы определения географического происхождения овощей	150
<i>Совин О. Р., Пацай І. О.</i> Програмне забезпечення для методу Адамовича	151
<i>Сумарокова Г. С., Костенко Л. С., Зуй О. В., Кобилінська Н. Г.</i> Використання в хемілюменісцентних реакціях твердофазних реагентів на основі гетерополікислот іммобілізованих на поверхню нанопористих кремнеземів	152
<i>Ткаченко О. С., Христенко І. В., Барабан А. Ю., Рахім А., Гушикем Й., Холін Ю. В.</i> Використання аміновмісних ксерогелів з сорбованими іонами Cu(II) для амперметричного визначення нітрит іонів	154
<i>Холоднюк П. Я., Пантелеймонов А. В.</i> Изучение прогностической способности некоторых функций распределения вероятностей в тестовом анализе с бинарным откликом	156
<i>Щербина М. Г., Сарапійчук О. А.</i> Аналітичне концентрування металокомплексів фенол-індукованими фазами цетилпіридиній хлориду	157

Органічна хімія

<i>Мокшина Е. Г.</i> Модели прогнозирования критических температур органических веществ, основанные на симплексном представлении молекулярной структуры	195
<i>Муатс А., Гребинежко А. П.</i> QSAR-анализ проникающей способности органических веществ к поверхности гематоэнцефалического барьера	197
<i>Ніколаєв О. С., Богза С. Л.</i> Синтез пірано[3,4-с]піразолу та гетероциклів на його основі	199
<i>Новосельская Н. Г.</i> QSPR-анализ растворимости производных фуллеренов C ₆₀ и C ₇₀ в хлорбензоле	201

<i>Панасенко И. А., Папонов Б. В.</i> Синтез (Z)-3-(((3-арил-1Н-Пиразол-5-ил)амино)метиле)н)индолин-2-онов, как потенциальных ингибиторов тиразин-киназ.....	202
<i>Плетенец А. В., Анищенко А. А., Ткачук А. П., Волосюк В. В.</i> Продукты взаимодействия арилглиокселей с нуклеофилами. строение и реакционная способность.....	203
<i>Радь Н. І., Обушак М. Д.</i> Вплив будови СН-кислот на їх взаємодію з 2-нітрогіофенами.....	205
<i>Токарь А. В., Ренге В. П., Оковитый С. И.</i> Квантово-химическое исследование механизма реакции N-циклизации продуктов аминотриазола с вторичными аминами.....	207
<i>Руденчик Т. В., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А.</i> Біологічно активні епоксиполіуретани наповнені фероценом та їх властивості.....	208
<i>Савка Р. Д., Обушак М. Д.</i> Синтез нових 1,2,3-триазоліл-5-іліденових комплексів Аргентуму(I).....	210
<i>Собор Ю. К., Грекова А. В., Иванченко П. А., Костова С. И.</i> Иницирующая активность комплексов меди(II) на основе 4-фенилтиосемикарбазида при полимеризации виниловых мономеров.....	212
<i>Солов'ян А. А., Курганська О. О., Таран Л. А., Гайдай О. В., Левандовський І. А.</i> Отримання 4,7-дизаміщених похідних D ₃ -трисгомокубану.....	213
<i>Терещенко В. Н., Тодосийчук Т. Т., Яценко Л. Н.</i> Влияние способа введения нанонаполнителя на молекулярно-массовые характеристики эпоксиуретановых олигомеров.....	214
<i>Хоменко О. І., Федорак Х. І., Будішевська О. Г., Воронов А. С., Кудіна О. О., Воронов С. А.</i> Амфіфільні дієстери піромелітової кислоти для солубілізації куркуміну.....	216
<i>Федчук Л. В., Овчинова А. В., Федько Н. Ф.</i> Синтез та алкілування фторозаміщених імідів 1,8-нафталіндикарбонової кислоти.....	218
<i>Фігурка О., Бучкевич І., Станько О., Новіков В.</i> Перетворення ацилізотіоціанатів амінокислотних похідних 1,4-нафтохінону у тіосечовини.....	219
<i>Фізер М. М., Сливка М. В., Туров О. В., Лендел В. Г.</i> Синтез 2,3,7,8,-тетрагідроімідазо[1,2-b][1,3]тіазоло[3,2-d] [1,2,4]триазолу – представника нової трициклічної конденсованої системи.....	221
<i>Чечина Н. В., Замігайло Л. Л., Колос Н. Н.</i> Исследование продуктов одnoreакторных конденсаций с участием 2-амино-4-арил-имидазолов.....	223
<i>Чичикало О. В., Сінельникова М. А., Швед О. М.</i> Тетраетиламоній бензоати як каталізатори реакції епіхлоргідрину з бензойними кислотами.....	224
<i>Шадманова В. И.</i> Расчет геометрии и энергии молекулы олимпиадроновой кислоты и её цвиттер-иона полуэмпирическими методами.....	226
<i>Шишко А. Е., Штамбург В. В., Паненко С. В.</i> Синтез триалкилортоформиатов из хлороформа и спиртов в присутствии подандных КФП.....	227

<i>Шишов А. В., Папонов Б. В.</i> Реакция эрленмейра-плёхля для (Z)-3-(гидроксиметил)индолин-2-она	228
--	-----

Фізична хімія

<i>Лашевич О. С., Єфімов П. В.</i> Параметри сольватації неелектролітів за даними граничних коефіцієнтів дифузії	286
<i>Линник Д. С.</i> Гальванический элемент на основе алюминия с неводным протолитическим раствором электролита	287
<i>Литвин В. А.</i> Потенциометрическое исследование процесса формирования наночастиц серебра стабилизированных синтетическими гуминовыми веществами	290
<i>Литвинов Ю. Е., Куц О. В., Компанец М. А.</i> Кинетический изотопный эффект в реакции фталимид-N-оксильного радикала с аценафтенем	292
<i>Сахненко М. Д., Ведь М. В., Любимов Д. І., Шевченко Р. О.</i> Вплив поверхневої провідності на загальну електропровідність бурових розчинів ...	293
<i>Медведев Е. Е., Гликин М. А., Панченко В. Г.</i> Каталитическое окисление и паровой риформинг глицерина по технологии аэрозольного катализа	295
<i>Миргородская Ю. В., Косьянов Д. Ю.</i> Синтез и физико-химические свойства ультрадисперсных порошков оксида алюминия	297
<i>Михралиева А. А., Бондарев С. Н., Бондарев Н. В.</i> Разведочный анализ данных (РАД) по термодинамике диссоциации уксусной кислоты в водно-органических растворителях	298
<i>Мясоедов А. Ю.</i> Сольватохромия бетаинов. тестирование квантово-химических моделей	300
<i>Падалко И. И., Бондарев С. Н., Бондарев Н. В.</i> Методы хемометрики в термодинамике образования коронатов калия	302
<i>Похилко А. В., Рубцов В. І.</i> Моделювання електропровідності раозчинів електролітів в наближенні плазмо-гідродинамічної теорії	304
<i>Прищепя І. М., Пахомова В. М.</i> Особливості процесів структуроутворення в системі глина-вода	306
<i>Проскурин Н. Н., Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Богоявленская Е. В.</i> Слоистые структуры активных диэлектриков	308
<i>Рій У. І., Горбенко Ю. Ю., Опря В. А., Дутка В. С., Аксіментьєва О. І.</i> Темплатний синтез і властивості струмопровідних композитів поліаміноаренів у матрицях стиромалю	310
<i>Рощина Е. В., Лагута А. Н., Барабаш Е. А., Ельцов С. В.</i> Мицеллярные эффекты в кинетике реакции взаимодействия красителей БФС и ФФ с гидроксид ионом	312
<i>Сафонова В. В., Іщенко О. В., Лісняк В. В., Яцимирський А. В., Болдирева О. Ю.</i> Вплив хімічної природи носія на активність нанесених Pt, Pd каталізаторів окиснення H ₂ , CO	314
<i>Селедцов А. С., Рулева К. В., Ракша Е. В.</i> Катализ распада кумилгидропероксида в присутствии ацетата меди (II)	316
<i>Семенюк Ю. Я., Перевізник О. Б., Ковальчук Є. П.</i> Каталітична активність поліанілін-паладієвих наноккомпозитів в реакціях окиснення метанолю	318

<i>Сичук І. В., Андрійчук О. П., Червонюк В. В.</i> Рівновага у системах «газова фаза – фторидно-оксидний розплав».....	320
<i>Сычук И. В., Андрійчук А. П., Червонюк В. В.</i> Растворение в шлаках паров воды.....	322
<i>Стасюк Н. Є., Гайда Г. З., Гончар М. В., Ковальчук Є. П.</i> Розробка ензиматичного методу визначення L-аргініну із спектрофотометричною та флуоресцентною детекцією продукту реакції.....	323
<i>Степанова Д. С., Сінельникова М. А., Швед О. М.</i> Вплив природи каталізатора на швидкість ацидолізу епіхлоргідрину о-заміщеними бензойними кислотами	325
<i>Тарасюк Н. Л., Барсова З. В., Цихановська І. В.</i> Технологія отримання олійно-магнетитових суспензій	326
<i>Глушкова М. А., Майба М. В., Тарнавская А. А., Сахненко Н. Д., Ведь М. В.</i> Пирофосфатно-цитратные электролиты для осаждения покрытий сплавом Ag-Co и смешанными оксидами	328
<i>Тесак Х. А., Рак Х. М., Дутка В. С.</i> Стабілізація аліфатичних пероксикислот ..	329
<i>Тимченко В. В., Бондарев С. Н., Бондарев Н. В.</i> Нейросетевой анализ термодинамики дисоциации органических кислот.....	330
<i>Ушкалов Е. В., Софронов А. А., Ткаченко О. С., Барабан А. Ю.</i> Сорбция хромового темно-синего аминомодифицированными кремнеземами	332
<i>Федоренко А. О., Першина Е. Д., Федоренко О. М.</i> Пошук раціональних прийомів електросинтезу сульфату титана(III) в розчинах сірчаної кислоти ..	334
<i>Хазипов О. В., Митченко С. А.</i> Алкил-винильное производное платины, как возможное промежуточное соединение реакции кросс-сочетания	336
<i>Цяпало А. С., Каниболоцкая Л. В., Шендрик А. Н.</i> Цикловольтамперометрия 2,2'-азинобис-(3-этилбензтриазолин-6-сульфоновой кислоты) в присутствии полифенольных соединений	337
<i>Шерстюк Ю. С., Черножук Т. В., Калугин О. Н.</i> Электролитическая проводимость и ассоциация в растворах LiBF ₄ в чистом пропиленкарбонате и его смеси с 1,2-диметоксиэтаном (50:50).....	338
<i>Щодрий В. Б., Грицеляк Т. П., Калюжний О. Ю., Дутка В. С.</i> Будова та електронні властивості молекул діацильних дипероксидів та їх поведінка в мономолекулярному шарі.....	339
<i>Яковенко О. М., Муратов О. С., Роїк О. С., Казіміров В. П.</i> Визначення структурних параметрів розплавів складу Al-Si	340

25 квітня

Автобусна екскурсія по Харкову	13 ⁰⁰ –16 ⁰⁰
Від'їзд учасників конференції	16 ³⁰

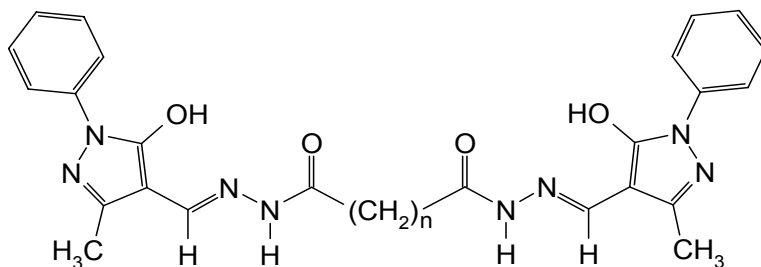
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ САМАРИЯ(III) И НЕОДИМА(III) С АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ ПРЕДЕЛЬНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА

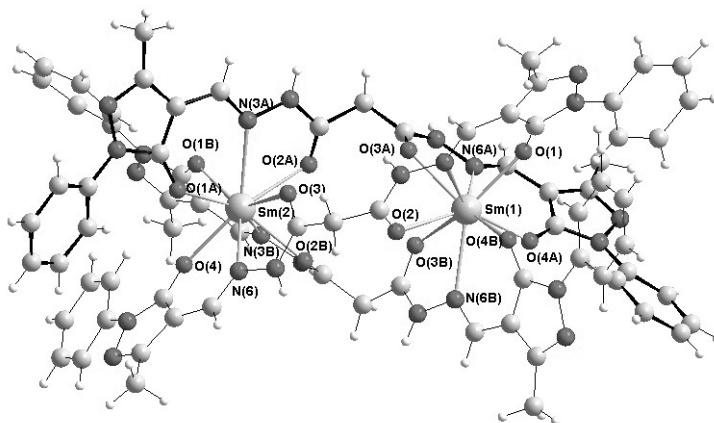
Бекирова З. З.

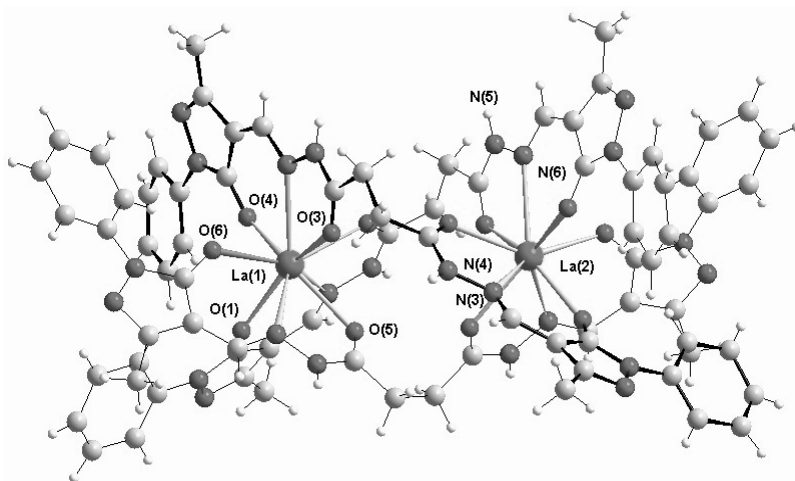
Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского
z.z.bekirova@gmail.com

Комплексы лантанидов с 4-ацилпиразолонами и их производными представляют собой хорошо изученный класс соединений, интерес к которым вызван в первую очередь поиском новых высокоэффективных люминофоров. Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию особенностей строения и оптических свойств биядерных комплексов самария(III) и неодима(III) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот ($n = 1 - 4$) и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H_4L^n), состав которых отвечает формуле $[Ln_2(H_2L^n)_3] \cdot Solv$.



Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов состава $[Sm_2(H_2L^1)_3] \cdot 8Me_2SO \cdot 6H_2O$ и $[Ln_2(H_2L^2)_3] \cdot Me_2SO \cdot CH_3OH \cdot 6H_2O$.





Установлено, что комплекс $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_3] \cdot 8\text{Me}_2\text{SO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ построен из биядерных молекул, в которых катионы самария расположены на расстоянии 6.671 Å друг от друга. Координационные полиэдры катионов самария образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода гидразонной группировки и связаны тремя метиленовыми мостиками. Геометрия координационного полиэдра может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма. Структура комплекса $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_3] \cdot \text{Me}_2\text{SO} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ установлена по данным рентгеноструктурного анализа изоструктурного ему лантанового аналога. Установлено, что комплекс имеет биядерное строение и содержит девятивершинные координационные полиэдры, связанные тремя углеводородными спейсерами. Катионы лантана расположены на расстоянии 6.895 Å друг от друга.

В спектрах люминесценции комплексов самария наблюдаются полосы, соответствующие переходам с излучающего уровня $^4\text{G}_{5/2}$ на четыре подуровня основного уровня: $^6\text{H}_{5/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 560 - 561$ нм), $^6\text{H}_{7/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 594 - 602$ нм), $^6\text{H}_{9/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 641 - 642$ нм), $^6\text{H}_{11/2}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 702 - 707$ нм). Из них наибольшей интенсивностью характеризуется полоса, соответствующая сверхчувствительному переходу (СЧП) $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$. Сопоставление интенсивности данной полосы в ряду лигандов показывает, что она наиболее низкая в случае комплекса с $n = 1$, возрастает при переходе к соединению с $n = 2$ и снижается для комплексов с $n = 3$ и 4 почти в 2 раза.

В спектрах люминесценции комплексов Nd(III) наблюдается расщепление полосы люминесценции, соответствующей переходу $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, на две полосы с максимумом при 872 и 903 нм, что свидетельствует о низкой симметрии координационного полиэдра. По мере увеличения CH_2 -групп в спейсере, соединяющем комплексообразующие части лиганда, интенсивность люминесценции Nd(III) сначала не изменяется ($n = 1$ и 2), затем проходит через максимум ($n = 3$). Дальнейшее увеличение длины спейсера ($n = 4$), приводящее к снижению интенсивности люминесценции Nd(III), по-видимому, обусловлено снижением жесткости структуры образующегося соединения.

СИНТЕЗ ДЕКАВОЛЬФРАМАТІВ НА ОСНОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ІЗОПОЛІВОЛЬФРАМАТ-АНІОНІВ У ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИНАХ

Божій О. С., Розанцев Г. М., Пойманова О. Ю.

Донецький національний університет

s-any@yandex.ru

Актуальною є проблема ідентифікації та характеристики структур частинок поліоксовольфраматів у розчині при вивченні поліоксометалатних систем, адже в розчині можуть бути присутні декілька комплексів, між якими існують рівноваги, що встановлюються як повільно, так і швидко. Використання органічних розчинників з метою стабілізації окремих іонів, що не стабільні у водних розчинах, є перспективним шляхом керування синтезом поліоксовольфрамат-аніонів [1]. Для синтезу солей окремих аніонів, необхідно мати інформацію про їх стан у розчинах. Вплив вмісту в розчині диметилформаміду, апротонного біполярного розчинника, на стан ізополівольфрамат-аніонів (ІПА) в розчинах було досліджено на основі залежності рН розчину від кислотності ($Z = \nu(\text{H}^+) / \nu(\text{WO}_4^{2-})$).

рН-потенціометричне титрування водно-диметилформамідних (водно-ДМФ) та водно-диметилсульфоксидних (водно-ДМСО) розчинах було проведено за $298,0 \pm 0,1$ К на іономірі «И-160». Значення рН в системах із відповідним вмістом органічного розчинника було отримано на основі вимірних значень $\text{pH}_{\text{в-д}}$ з урахуванням поправки Δ (0,02, 0,12, 0,22, 0,32 та 0,42 відповідно при вмісті ДМФ(або ДМСО) 10 об.%, 20 об.%, 30 об.%, 40 об.% та 50 об.%), згідно рівняння: $\text{pH} = \text{pH}_{\text{в-д}} - \Delta$ [2, 3]. Було отримано залежності рН від кислотності розчинів, в яких вміст становив ДМФА від 10 до 50% за об'ємом (іонна сила в розчинах підтримувалась постійною і дорівнювала 0,3 моль/л). Розраховані криві титрування адекватно описують експериментальні криві, тому визначені моделі можна вважати правильними. На основі розрахованих програмою CLINP 2.1 [4] концентраційних констант було побудовано діаграми розподілу частинок ізополівольфрамат-аніонів.

При аналізі діаграм розподілу ІПА у водно-органічному середовищі слід відзначити, що при 40 об% органічного розчинника утворюється найбільша кількість декавольфрамат-аніонів. Тому умовами синтезу декавольфраматів стало отримання солей із підкислених водно-органічних розчинів натрію вольфрамату із співвідношенням вода:органічний розчинник 1,5:1. У якості осаджувача було взято катіони тетрабутиламонію та тетраметиламонію у полуторакратному надлишку. З розчинів із ДМФ та ДМСО було отримано осади жовтого кольору, які відокремили та висушили на повітрі.

Для аналізу отриманих солей на вміст декавольфрамат-аніонів було використано ІЧ-спектроскопічний аналіз. ІЧ-спектри отриманих сполук подібні спектрам відомих декавольфраматів [5, 6, 7, 8], що дозволяє вважати смуги в області вольфрам-кисневих коливань характеристичними та використовувати їх

для ідентифікації аніону в складі декавольфраматів (табл. 1). У спектрі спостерігається одна інтенсивна смуга, що відповідає коливанню кінцевого зв'язку $W = O$ ($930-950 \text{ cm}^{-1}$), та смуги поглинання в області $400-890 \text{ cm}^{-1}$, зумовлені коливаннями різного типу містикових груп $W - O - W$.

Табл. 2 Ідентифікація декавольфрамат-аніона на основі ІЧ-спектроскопічних літературних даних

зразки	ν, cm^{-1}				
	$W = O$	$W - O - W$			
отримані в даному дослідженні					
$[(C_4H_9)_4N]_4W_{10}O_{32} \cdot kC_3H_7ON$	959	889	802	584	436
$[(CH_3)_4N]_4W_{10}O_{32} \cdot mC_3H_7ON$	976	890	810	586	441
$[(C_4H_9)_4N]_4W_{10}O_{32} \cdot nC_2H_6SO$	959	890	803	588	437
$[(CH_3)_4N]_4W_{10}O_{32} \cdot pC_2H_6SO$	969	889	812	586	440
літературні дані					
$(C_8H_{11}NH)_4W_{10}O_{32} \cdot 3C_3H_7ON$ [5]	950	890	800	580	430
$(YOH)_2W_{10}O_{32} \cdot 18H_2O$ [6]	930	890	820	580	430
$3Na_2O \cdot 1.5[N(CH_3)_4]_2O \cdot 10WO_3 \cdot 8.5H_2O$ [7]	-	870	780	590	420
$Na_4W_{10}O_{32}$ [8]	959	891	800	582	435

[1] Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates / M.T. Pope. –Berlin: Springer-Verlag. 1983. –285 p.

[2] Александров В.В. Кислотность неводных растворов // Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. –С. 32-90.

[3] Papanastasiou G. Determination of hydrogen ion activity in various binary dimethylformamide/water and ternary dimethylformamide/dioxane/water solvent systems / G. Papanastasiou, I. Ziogas // Analytica Chimica Acta. 1989. – No 221. – P. 295-303.

[4] Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин. –Харьков: Фолио, 2000. –288 с.

[5] Розанцев Г.М. Декавольфраматы редкоземельных элементов цериевой подгруппы / Г.М. Розанцев. В.И. Кривобок. В.Г. Пицюга // Журнал неорганической химии. –1986. –Т. 31. № 10. –С. 2542-2545.

[6] Synthesis and properties of the decatungstate ion / L. Lorente, M.A. Martinez, J.M. Arrieta [et al.] // Thermochemica Acta. –1986. –Vol. 98. –P. 89-97.

[7] Das polywolframation Y, ein dekawolframation / E. Birkholz, J. Fuchs, W. Schiller [et al.] // Z. Naturforsch. –1971. –Vol. 26b, No 4. –P. 365-366.

[8] Microporous decatungstates: synthesis and photochemical behavior / Y. Guo, C. Hu, X. Wang [et al.] // Chemical Materials. 2001. –No 13. –P. 4058-4064.

МОДЕЛЮВАННЯ МЕХАНІЗМУ БАГАТОЕЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСУ ЧЕРЕЗ ГЕТЕРОГЕННУ МЕЖУ ЕЛЕКТРОД-ІОННИЙ РОЗТОП

Бондус С. М., Соловійов В. В.

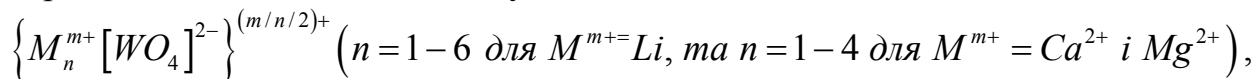
Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка
lana_bondus@mail.ru

Значний внесок в дослідження реакцій переносу електронів для гомогенного середовища був зроблений Р.Маркусом (Нобелівська премія 1992р., [1,2]). Подальший розвиток теорії Маркуса знайшов місце в деталізації квантово-механічної теорії для адіабатичних і неадіабатичних процесів різних типів, у тому числі для реакції із розривом зв'язку, елементарного акту перенесення електрона тощо в роботах [3-6]. В цих роботах в рамках квантово-механічної теорії елементарного акта для полярних і неполярних середовищ не тільки були досліджені гетерогенні реакції переносу електрона, які супроводжуються суттєвою перебудовою густини заряду реагуючих часток, а саме головне – перенос електрона був представлений як квантовий перехід між двома поверхнями потенціальної енергії з певним електронним станом. Особливо треба відмітити створення концепції адіабатичних і неадіабатичних електронних переходів, дослідження ged-oxi реакції в розчинах різної природи з точки зору квантового переносу заряду. Поява швидкодіючих ЕОМ надала можливість моделювання кінетики переносу електрона, заснованого на єднанні результатів квантово-механічної теорії і методів квантової хімії [7] на міжфазовій межі метал-електроліт.

Метою цієї роботи є моделювання процесів переносу електронів, які відбуваються при отриманні тугоплавких металів (W,Mo,Cr та інші) при високотемпературному електрохімічному синтезі (ВЕС) на скловуглецевому електроді марки СУ-2000.

Моделювання процесів на міжфазовій межі проводилося із застосуванням методу СУП МО ЛКАО за програмою GAMESS (неемпіричний варіант [10,11])/ Поверхня електроду моделювалася кластером із 58 атомів (42 атома С та 16 атомів Н).

У якості об'єктів дослідження на які відбувався перенос електронів були вибрані катіонізовані частки виду:



які сформувалися в об'ємній фазі розтоку, а потім внаслідок приєднання хемоадсорбувалися на поверхні кластеру-електроду і давали адсорбційну ємність [9]. При такому підході моделювання електроду служить каталізатором і не бере участі в сумарній електродній реакції, а є джерелом електронів.

Аналіз величин теплот утворення адсорбційних комплексів $\left\{ M_n^{m+} [WO_4]^{2-} \right\}^{(m/n/2)+}$ (n=0-6 для одно- та n=0-4 – для двохзарядних катіонів) на поверхні електроду показав, що адсорбція вольфрамат-йона в оточенні катіонів стає термодинамічною більш вигідною при збільшенні n в ряду

$\text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$. Проведені розрахунки також дозволили встановити, що пік адсорбції на поверхні розділу фаз досягається для вольфрамат-йона в оточенні 4 катіонів Li^+ , та 2 катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} .

Результати розрахунків величин атомних зарядів по Льовдіну, порядків міжатомних зв'язків, величин енергії активації при 6-електронному переносі [12] вказали, по-перше, на можливість протікання електродного процесу у режимі відновлення іонів вольфраму до нейтральних металевих атомів $Mz^+ / \text{Мкрст}$ (для об'єднання в металевий кристал). По-друге, зміна катонного складу електроліту та величини прикладеного електричного поля в розрахунках дає можливість змінювати густину електричного струму через міжфазову межу.

Таким чином, моделювання red-oxi реакцій при 6-ти електронному переносі заряду на міжфазовій межі метал-розплав шляхом проведення квантово-хімічних розрахунків створює як передумови для цілеспрямованого підбору складу розплаву (катіонний каталіз), так і для отримання різноманітних по своїм макровластивостям (теплоємність, теплопровідність, електропровідність, пористість та інше) наноречовин із наперед заданими фізико-хімічними властивостями.

- [1] Marcus R.A. // J.phys. Chem, vol.8, №24, 1954. P.966-978.
 [2] Marcus R.A. // Pure Appl. Chem, vol.4, №69, 1997. P.13-28.
 [3] Догондзе Р.Р., Кузнецов А М Кинетика электромических процес сов. Квантово-механическая теория. Модель полярного растворителя // Электрохимия. Т. VII. Вып.6-Москва, 1971.-С.763-770.
 [4] Догондзе Р.Р., Кузнецов А М Влияние изменений в первой координационной сфере мона на скорость реакции // Электрохимия. Т.3. Вып.11.-Москва, 1967. С.1324-1330.
 [5] Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M. On the theory of nonradioactive in polar (I) // Phys.St.Sol., Vol.54, 1972/-P.125-132.
 [6] Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M. On the theory of nonradioactive in polar (II) // Phys.St.Sol., Vol.54, 1972/-P.425-430.
 [7] Кришталик Л.И., Электродные реакции. Механизм электронного акта.- М.:Наука, 1979.-С.355.
 [8] Соловйов В.В., Черненко Л.О. Квантово-хімічний аналіз взаємодії $nMm^+ \dots WO_4^{2+}$ у розплавах, що містять вольфрамі // УХЖ. Т.71. №4.-Київ, 2005.-С.91-95.
 [9] Соловйов В.В., Черненко Л.О. Моделювання поверхні твердого тіла в рамках кластерного наближення // Фізика і хімія твердого тіла. Т.5 №3. Івано-Франківськ, 2004.-С.488-492.
 [10] Granovsky A.A. / URL <http://classic.chem.msu.su/games/index.html>
 [11] Schmsdt M.W., Baldrige K.K., Batz J.A. et.al. GAMESS // Oio Comput. Chem. Vol.14 №7, 1993.-P.1347-1357.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНИХ ЕЛЕКТРОДІВ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pd}$ ТА $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$

Борзенко О. В., Ляшок Л. В., Сьомкіна О. В., Токарева І. А.

Національний Технічний Університет

«Харківський політехнічний інститут»

lolka-v@yandex.ru

Останнім часом у різних країнах ведуться інтенсивні дослідження, що направлені на розробку ефективних методів формування наноструктур, які засновані на процесах самоорганізації. Одним з перспективних матеріалів для отримання наноструктур є плівки поруватого анодного оксиду алюмінію з регулярно упорядкованими порами–каналами, що орієнтовані перпендикулярно до поверхні підкладки.

Формування поруватих плівок оксиду алюмінію проводили за методикою двостадійного окиснення алюмінієвої фольги чистотою 99,9 % у розчинах оксалатної та сульфатної кислот. Геометричні параметри сформованих плівок наведені у табл. Упорядкованість підтверджується результатами скануючої електронної мікроскопії.

Синтезовані плівки анодного оксиду алюмінію застосовували, як матриці для створення композитів, що містять наночастини міді та паладію.

Табл. Залежність структурних характеристик поруватого оксиду алюмінію від умов синтезу.

Електро-літ	Густина струму, j , mA/cm^2	Напруга, U , В	Діаметр комірки, D_c , нм	Діаметр пори, D_p , нм	Число пор на cm^2	Відстань між порами, D_{int} , нм	Поруватість, P , %
1 М H_2SO_4	10	25	68	23	$81 \cdot 10^9$	68	10
0,5 М $(\text{COOH})_2$	10	35	96	32	$21 \cdot 10^9$	95	10

Для заповнення пор використовували метод електрохімічного осадження, який дозволяє заповнювати пори осаджувальним матеріалом з високим ступенем повноти та рівномірністю.

Заповнення пор проводили у розчинах: 0,05 М PdCl_2 , 0,5 М HCl – для паладію та 0,9 М CuSO_4 , 0,6 М H_2SO_4 – для міді. Показано, що максимальний ступень заповнення матриці реалізується для паладію при $E = -0,1$ В, а для міді при $E = -0,2$ В.

Дослідження електродів на основі міді показали високу селективність в реакції отримання органічних сполук, а композити на основі паладію можуть застосовуватися як чутливий елемент у сенсорах на водень.

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТОВ ЛАНТАНА И ЕВРОПИЯ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА

Борисова Е. В., Гетьман Е. И., Зеленская А. А., Чернякова Ю. Н.

Донецкий национальный университет

evb1987@rambler.ru

Соединения со структурой апатита могут применяться в качестве биоматериалов [1-2], люминофоров и лазерных материалов [3,4], матриц для поглощения актиноидов [5] и во многих других случаях. В последние годы внимание исследователей привлекают силикаты редкоземельных элементов с такой структурой, как перспективные материалы для топливных элементов, которые являются высокоэффективными и экологически чистыми источниками электрической энергии [6]. Твердые электролиты на их основе обладают анионной проводимостью по кислороду, который обеспечивается перемещением анионов кислорода по каналам структуры апатита. Основное внимание уделяется соединениям состава $Ln_x(SiO_4)_6O_{(1,5x-12)}$, модифицированным атомами Al, Fe [7].

В то же время, вследствие близости радиусов и сходства электронного строения атомов редкоземельных элементов, можно ожидать существования соединений или твердых растворов, содержащих в своем составе, по крайней мере, два редкоземельных элемента, что может существенно расширить круг этих перспективных материалов. Поэтому целью настоящей работы стало получение двойного силиката лантана и европия со структурой апатита.

Один из полученных силикатов $La_3Eu_6(SiO_4)_6O(OH)$ был изучен такими методами анализа как рентгенофазовый анализ, электронная сканирующая микроскопия, инфракрасная спектроскопия. Рентгенофазовый анализ проводили на модернизированном дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) с электронным управлением и обработкой результатов. Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда использовался массив данных, полученный из порошковой рентгенограммы снятой в интервале углов от 15 до 140° (2 θ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно 0,05° и 3 секунды. Уточнение проводили с использованием программы FULLPROF.2k (версия 3.40) [8] с графическим интерфейсом WinPLOTR [9]. Полуколичественный элементный анализ проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия). ИК спектры в интервале 4000-400 cm^{-1} получали на таблетках на Фурье-спектрометре Spectrum BX фирмы «Perkin-Elmer». Исследование порошков проводили в матрице из KBr (3 и 300 мг соответственно).

Методом рентгенофазового и рентгеноструктурного (метод Ритвельда) анализа, электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии изучен двойной силикат лантана и европия состава $La_3Eu_6(SiO_4)_6O(OH)$ со структурой

апатита. Однофазный образец получен при температуре 1200⁰С. Установлено, что лантан и европий занимают места в позициях 4f и 6h в соотношениях примерно отвечающих химическому составу соединения (1:2), а в позиции 4f одно место в катионной подрешетке вакантно. Тетраэдр SiO₄⁴⁻ несколько искажен по сравнению с силикатом лантана состава La_{9,67}Si₆O_{26,5}.

[1] Shield effect of silicate on adsorption of proteins onto silicon-doped hydroxyapatite / X. Chen, T. Wu, Q. Wang, J.W. Shen.// *Biomaterials*.- 2008. Vol. 29, №15.- P. 2423-2432.

[2] M. Rokita, A. Brożek, M. Handke. Phospho-silicate and silicate layers modified by hydroxyapatite particles/// *Journal of Molecular Structure*.- 2005.Vol. 744-747.- P. 589-595.

[3] Luminescence of Pr³⁺ in minerals / Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. et al. // *Optical Materials*, 1999, Vol.13 - P. 71.

[4] The photoluminescence and thermoluminescence properties of novel green long-lasting phosphorescence materials Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂:Eu²⁺,Nd³⁺ / Wang, J., Zhang M., Zhang Q., Ding W. et al. // *Applied Physics B*.- 2007. Vol. 87, № 2.- P. 249-254.

[5] Arcos D., Rodriguez-Carvajal J., M. Vallet-Regí. Crystal-chemical characteristics of silicon-neodymium substituted hydroxyapatites studied by combined X-ray and Neutron powder diffraction // *Chem.Mater.*- 2005. Vol.17.- P. 57-64.

[6] Preparation and Electrical Properties of Ln_x(SiO₄)₆O_(1.5x-12) (Ln: Nd, La) with Apatite Structure/ Nakajima Takashi, Nishio Keishi, Ishigaki Tadashi, Tsuchiya Toshio // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.- 2005.- Vol. 33, № 1.-P. 107-111.

[7] Synthesis of nano-crystalline apatite type electrolyte powders for solid oxide fuel cells. / E. Jothinathan, K. Vanmeensel, J. Vleugelsa, O. Van der Biest. // *Journal of the European Ceramic Society* - 2010. –Vol.30 - P. 1699-1706.

[8] Rodriguez_Carvajal J. // Program FullProf.2k (version 3.40. November 2005. LLB JRC) (unpublished).

[9] Roisnel T., Rodriguez_Carvajal J. // WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). Barcelona -2000. -P. 118.*

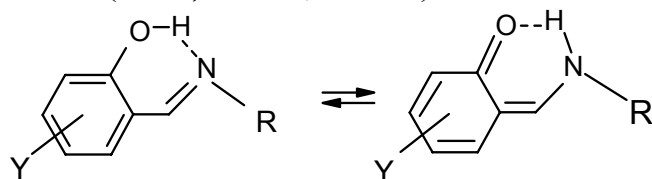
СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДИОКСОМОЛИБДЕНА(6+) И ВОЛЬФРАМА(6+) С *o*-ОКСИАЗОМЕТИНАМИ

Войнова Е. В., Жарский Н. И., Абраменко В. Л.

Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля

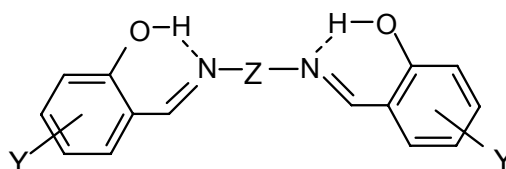
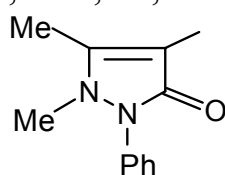
abramenko@lds.net.ua

Комплексные соединения металлов с *o*-оксиазометинами (основаниями Шиффа) интенсивно изучаются в связи с широкой возможностью варьирования тонкой структуры лигандов и целенаправленного синтеза металлокомплексов различного типа и строения. Для катионов переходных металлов известны комплексы молекулярного типа (аддукты) (МК), в которых лиганды координированы в виде нейтральных молекул, и внутримолекулярные соединения (ВКС), содержащие депротонированные молекулы лигандов. В целях дальнейшего изучения условий получения комплексных соединений разного типа и расширения информации о строении комплексов диоксокатионов VIB группы осуществлён синтез и проведены ИК спектроскопические исследования комплексных соединений MO_2^{2+} ($M = Mo, W$) с ди-, три- (HL) и тетрадентатными (H_2L') салицилаль- ($Y = H, 5-Br, 5-NO_2$) и 2-оксинафталиминами ($Y = \text{цикло-5,6-C}_4\text{H}_4$):

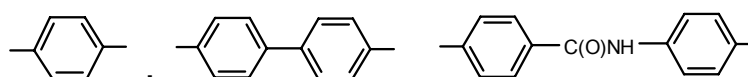


бензоидная форма хиноидная форма

$R = n\text{-Bu}, t\text{-Bu}, \text{Ph}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH},$



$Z :$



$-(\text{CH}_2)_n-$ ($n = 2$ or 6)

Аддукты диоксодихлорида молибдена получены методом непосредственного взаимодействия реагирующих компонентов в этилацетате при комнатной температуре или слабом нагревании. МК WO_2Cl_2 , ввиду его

низкой растворимости в большинстве обычных растворителей, получали длительным нагреванием в ацетонитриле суспензии WO_2Cl_2 и соответствующего лиганда при 80° или методом лигандного обмена между $[WO_2Cl_2 \cdot 2Ph_3PO]$ и лигандом в ацетонитриле. Во всех случаях независимо от соотношения реагирующих компонентов состав аддуктов с ди- и тридентатными лигандами отвечает формуле $[MO_2Cl_2 \cdot 2HL]$ ($M = Mo, W$); с тетрадентатными *o*-оксиазометинами образуются комплексы состава $[MO_2Cl_2 \cdot H_2L']$. Синтез ВКС осуществлён кипячением салицил- или 2-нафтилальдегидатов молибдена и вольфрама и аминов в метаноле течение 3-5 часов. Состав ВКС с бидентатными *o*-оксиазометинами отвечает формуле $[MO_2L_2]$, с тридентатными - $[MO_2L \cdot MeOH]$, с тетрадентатными - $[MO_2L']$. Комплексы обоих типов представляют собой тугоплавкие порошки преимущественно жёлтого или оранжевого цвета, плохо растворимые в органических растворителях, кроме горячих ДМФА и метанола.

В спектрах ВКС полосы поглощения азометиновой связи молекул лигандов ($1610-1620 \text{ см}^{-1}$) понижаются на $10-15 \text{ см}^{-1}$, что указывает на участие в донорно-акцепторном взаимодействии атомов азота группы $C=N$. В ИК спектрах аддуктов отмечена полоса поглощения $\approx 1650 \text{ см}^{-1}$, которую по аналогии с ранее изученными **МК** MO_2Cl_2 с бензальанилинами можно было бы отнести к повышенной вследствие комплексообразования частоте $\nu(C=N)$, что отвечает координации лигандов в бензоеидной таутомерной форме. Однако имеющиеся в настоящее время пока немногочисленные данные РСА молекулярных комплексов ряда металлов с *o*-оксиазометинами свидетельствуют о координации лиганда в хиноидной таутомерной форме. С учётом этого для **МК** диоксидхлоридов молибдена и вольфрама более вероятной представляется структура, в которой атомы металла связаны с карбонильным атомом кислорода хиноидного таутомера. Таким образом, отмечаемую в ИК спектрах **МК** полосу поглощения $\approx 1650 \text{ см}^{-1}$ следует, видимо, отнести не к повышенной за счёт комплексообразования полосе валентных колебаний связи $C=N$, а к пониженной полосе связи $C=O$ хиноидного таутомера *б*. Подтверждением этого служит появление в спектрах комплексов в области $3170-3190 \text{ см}^{-1}$ полосы валентных колебаний связи $N-H$.

Сильные полосы в области $900-950 \text{ см}^{-1}$ относятся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям групп *цис*- MO_2 . В области низких частот в спектрах комплексов появляются новые полосы поглощения, которые относятся к валентным колебаниям связи $M-O_{\text{лиганд}}$ (для **МК**) или $M-N_L$ и $M-O_L$ (для **ВКС**).

С учётом литературных данных и состава полученных соединений предположено полимерное строение комплексов диоксомолибдена($6+$) и диоксовольфрама($6+$) с тетрадентатными *o*-оксиазометинами.

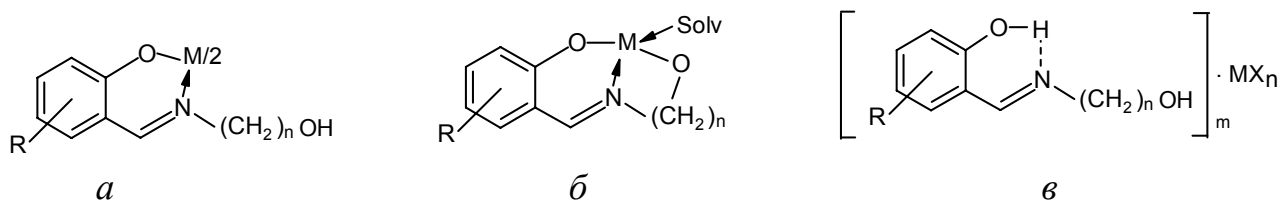
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИОКСОДИХЛОРИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА С САЛИЦИЛИДЕНАЛКОГОЛЬМИНАМИ

Гаркавченко В. Г., Кириченко А. С., Жарский Н. И., Абраменко В. Л.

Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля

abramenko@lds.net.ua

Салицилиденалкогольмины при взаимодействии с кислотами Льюиса MX_n образуют комплексы различных типов (*a*-*в*):



Наиболее изучены внутрикомплексные соединения (хелаты) (ВКС) двухвалентных металлов *a*, *б*; комплексам молекулярного типа (аддуктам) (МК) *в* уделено значительно меньше внимания. В связи с этим нами определены условия и осуществлён синтез МК и ВКС диоксомолибдена(6+) и диоксовольфрама(6+) с замещёнными салицилаль- ($\text{R} = \text{H}, 5\text{-Br}, 5\text{-NO}_2, 3,5\text{-Cl}_2$) и β -оксинафтаल्моноэтанол- ($n=2$) или пропанол- ($n=3$) имидами (H_2L), исследованы их свойства и строение.

МК MoO_2Cl_2 получены методом непосредственного взаимодействия в диэтиловом эфире или этилацетате реагирующих компонентов при комнатной температуре. Аддукты диоксодихлорида вольфрама, ввиду его чрезвычайно низкой растворимости в органических растворителях, получали лигандным обменом между $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ и H_2L кипячением в среде ацетонитрила в течение 12 часов. В обоих случаях образуются комплексы состава $\text{MO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{L}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с почти количественным выходом в виде тугоплавких порошков, не растворимых в большинстве растворителей. Синтез ВКС осуществлён кипячением метанольных растворов эквимольных количеств ацетилацетонатов $\text{M}(6+)$ и соответствующего лиганда в течение 2-3 часов с последующим охлаждением реакционной смеси до 0°C . Выход продуктов составлял 85-90 % от теоретического. Состав ВКС по данным элементного анализа отвечал формуле $\text{MO}_2\text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

В ИК спектрах аддуктов наблюдается сохранение полос валентных колебаний группы OH лигандов в области $3100\text{-}3600\text{ см}^{-1}$ и появление полосы поглощения в области $1650\text{-}1660\text{ см}^{-1}$. Аналогичная полоса поглощения в ИК спектрах отмечалась для МК оксо- и диоксохлоридов молибдена и с учётом литературных данных была отнесена к колебаниям карбонильной группы координированной хиноидной таутомерной формы салицилальминов [1, 2]. В спектрах ВКС отмечено характерное для внутрикомплексных соединений металлов с *o*-оксиазометинами низкочастотное смещение полосы валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ на $10\text{-}15\text{ см}^{-1}$ по сравнению с её положением в спектрах свободных лигандов, а также исчезновение полос поглощения OH -группы.

Полосы поглощения $\approx 550-580 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, следует отнести к валентным колебаниям связи M-O_L . Сильные полосы в области $900-950 \text{ см}^{-1}$ в спектрах МК и ВКС относятся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям цис- MO_2 -групп ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Таким образом, можно полагать, что комплексы обоих типов имеют характерное для комплексных соединений d^0 -металлов в высших степенях окисления мономерное октаэдрическое строение. В МК лиганды проявляют монодентатную функцию и координированы через карбонильный О-атом хиноидной таутомерной формы, а в ВКС H_2L связаны с центральными атомами через два атома кислорода депротонированных групп ОН и N-атом азометиновой группы (б). Октаэдрическое строение молекулы одного из ВКС, $\text{MoO}_2\text{L}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{H}_2\text{L} = 3,5$ -дихлорсалицилальмоноэтаноламин), подтверждено ранее методом рентгеноструктурного анализа [3].

- [1] Абраменко В.Л., Чернега Н.А., Арданова Л.И., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. 2002. Т.47. №6. С.915.
[2] Абраменко В.Л. // Корд. химия. 2001.Т.27. №11. С.869.
[3] Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Порай-Кошиц М.А., Гарновский А.Д. // Журн. структур. химии. 1990. Т.31. №5. С.54.

ВИБРОЛИТЫЕ ИЗДЕЛИЯ КОРУНДОВОГО СОСТАВА С ДОБАВКОЙ ОКСИДА ХРОМА ДЛЯ СЛУЖБЫ В ФУТЕРОВКЕ РЕАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Примаченко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Гринева Н. И.

Публичное акционерное общество «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А.С. Бережного»
ukrniiolab1@mail.ru

В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А.С. БЕРЕЖНОГО» выполнены лабораторно-технологические исследования и разработана технология изготовления обожженных вибролитых фасонных изделий корундового состава на основе табулярного глинозема, ранее институтом не производимых и предназначенных для температуры службы – 1800 °С в футеровке камер горения и реакции промышленных реакторов производства технического углерода [1]. Эти изделия успешно эксплуатируются в футеровке промышленного реактора одного из украинских заводов-производителей технического углерода [2].

С целью дальнейшего повышения температуры в камере горения реакторов до ~ 1850 °С в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А.С. БЕРЕЖНОГО» продолжены исследования, направленные на повышение температуры службы корундового огнеупора за счет введения в него более высокоогнеупорного компонента – оксида хрома. Было изучено влияние количества добавки оксида хрома (5 – 15 %) [3, 4]; вида и количества диспергирующих добавок на разжижение суспензии, состоящей из тонкодисперсных табулярного глинозема марки Т-60/Т-64, глинозема марки ГК-2, оксида хрома (для сопоставления без оксида хрома), смеси диспергирующих глиноземов марок ADS-1 и ADW-1, а также изучена растекаемость крупнозернистых масс корундового состава с добавкой Cr_2O_3 при вибрации в течение 30 секунд, определенная по стандарту EN 1402-5:2003 (E) [5] и образование структур в этих крупнозернистых массах в зависимости от влажности массы, содержания добавки диспергирующих глиноземов, количества тонкомолотой составляющей [6].

В настоящей работе проведены электронно-микроскопические исследования микроструктуры суспензий, состоящих из тонкомолотых табулярного глинозема марки Т-60/Т-64, глинозема марки ГК-2, оксида хрома (и без оксида хрома), смеси диспергирующих глиноземов марок ADS-1 и ADW-1 в начальный период, (т. е. сразу после затворения сухой смеси из вышеперечисленных материалов водой) и в зависимости от времени их выдерживания в течение 0,5; 3, 6, 9, 12, 24 часов. Указанные исследования позволили установить оптимальные параметры технологического процесса, включая такие важные, как время хранения свежеприготовленной массы и выдержки изделия в форме (для обеспечения образования достаточно прочной его структуры при извлечении из формы).

В работе также изучено, с целью замены табулярного глинозема на плавный корунд, влияние соотношения зернистой и тонкомолотой

составляющих массы, максимального размера зерна заполнителя крупнозернистой составляющей массы, температуры обжига (1580, 1680, 1750 °С) на основные показатели свойств корундовых образцов с добавкой Cr_2O_3 установленного оптимального количества (5 %).

В результате выполненных исследований разработана технология изготовления обожженных вибролитых фасонных изделий корундового состава с добавкой оксида хрома, ранее институтом не производимых и предназначенных для выполнения рабочего слоя футеровки камеры горения реакторов производства технического углерода. По результатам исследований разработана нормативная документация, регламентирующая технологический процесс производства и показатели свойств указанных изделий.

[1] Вибролитые особосложные корундовые огнеупоры для реактора производства технического углерода / [В.А. Устиченко, Л.Н. Золотухина, А.Б. Ковалев, Н.И. Гринева] // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВ імені А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 2006. – № 106. – С. 16 – 22.

[2] Электронно-микроскопические исследования вибролитых корундовых огнеупоров после службы в камере горения реактора производства технического углерода / Э.Л. Карякина, В.В. Примаченко, В.А. Устиченко [и др.] // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВ імені А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 2008. – № 108. – С. 60 – 64.

[3] Корундохромосидные огнеупоры и низкоцементный хромсодержащий корундовый бетон для службы в реакторах производства техуглерода / В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, И.Г. Шулик [и др.] // Новые огнеупоры. – 2009. – № 4. – С. 44.

[4] Примаченко В.В. Исследование влияния количества добавки Cr_2O_3 на свойства корундовых огнеупоров для футеровки реакторов производства техуглерода / В.В. Примаченко, В.В. Мартыненко, И.Г. Шулик [и др.] // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 2010. – № 110. – С. 149 – 160.

[5] Влияние вида и количества диспергирующих добавок на разжижение суспензии и растекаемость при вибрации крупнозернистых масс корундового состава с добавкой Cr_2O_3 / [В.В. Примаченко, И.Г. Шулик, Т.Г. Гальченко, Н.И. Гринева] // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: тез. докл. II международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 23-24 марта 2011 г. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2011. – С. 12 – 13.

[6] Примаченко В.В. Исследование влияния некоторых технологических факторов на образование структур в вибролитых крупнозернистых массах корундового состава с добавкой Cr_2O_3 / [В.В. Примаченко, И.Г. Шулик, Т.Г. Гальченко, Н.И. Гринева] // Зб. наук. праць ПАТ «УКРНДІВОГНЕТРИВІВ ІМ. А.С. БЕРЕЖНОГО». – Х.: ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО», 2011. – № 111. – С. 3 – 15.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФАЗОУТВОРЕННЯ В КЕРАМІЧНОМУ
ЗВАРЮВАЛЬНОМУ ФЛЮСІ СКЛАДУ (МАС.%)
MgO(40)-Al₂O₃(25)-SiO₂(10)-CaF₂(25)**

Давиденко О. О., Сокольський В. Е.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

do0@univ.kiev.ua

Останнім часом в Україні при автоматичному дуговому зварюванні все частіше запроваджуються керамічні зварювальні флюси, що обумовлено помітно меншими енергозатратами при їх виготовленні у порівнянні з плавленими флюсами. Разом з тим, процеси фазових перетворень в цих флюсах при їх отриманні та температурній обробці недостатньо досліджені.

Сухі суміші вихідних компонентів при виготовленні гранулюють за допомогою рідкого скла та відпалюють при 500-600 °С в зв'язку з чим нами було проведено рентгенографічне дослідження рідкого скла та силікатної брили (безводне рідке скло), склад яких наведено в таблиці 1.

Табл.1. Хімічний склад (мас.%) силікатної брили та рідкого скла

Компонент	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	H ₂ O
Силікатна брила	6.9	11.4	81.7	-
Рідке скло	2.82	4.85	34.79	57.54

Встановлено, що під час відпалу рідкого скла вся вода випаровується при 300 °С. Представлені на рис. 1 структурні фактори (a(S)) відпаленого та обезводненого при кімнатній температурі рідкого скла подібні. Це вказує на те, що спосіб видалення води не впливає на будову отриманої силікатної брили.

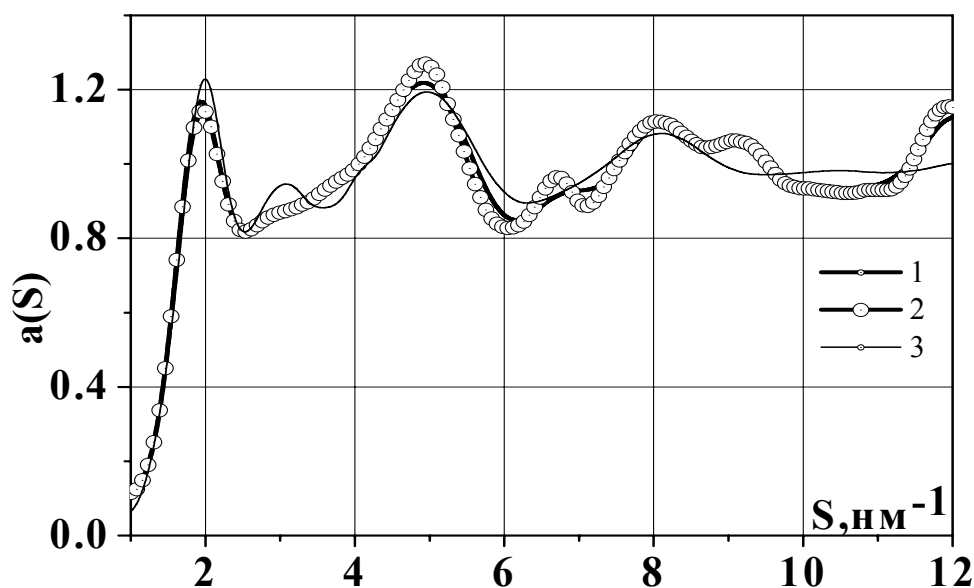


Рис.1. Структурні фактори: 1- рідке скло, 2 – обезводнене при кімнатній температурі, 3 – обезводнене при температурі 300 °С

Рентгенофазовий аналіз зразка зварювального флюсу проведено при 20, 600, 800, 1000, 1200, 1350 та 1500 °С. Встановлено, що до 700°С відбуваються тільки внутрішньофазові перетворення. Міжфазні перетворення починають відбуватися при температурі ~ 800 °С. При 1200 °С починається часткове плавлення флюсу на фоні інтенсивного росту кристалічної шпінелі Al_2MgO_4 . На рис.2 наведено дифрактограми флюсу за різних температур та шпінельної фази. Повне плавлення флюсу навряд чи відбудеться до температури 2105 °С – температури плавлення шпінелі.

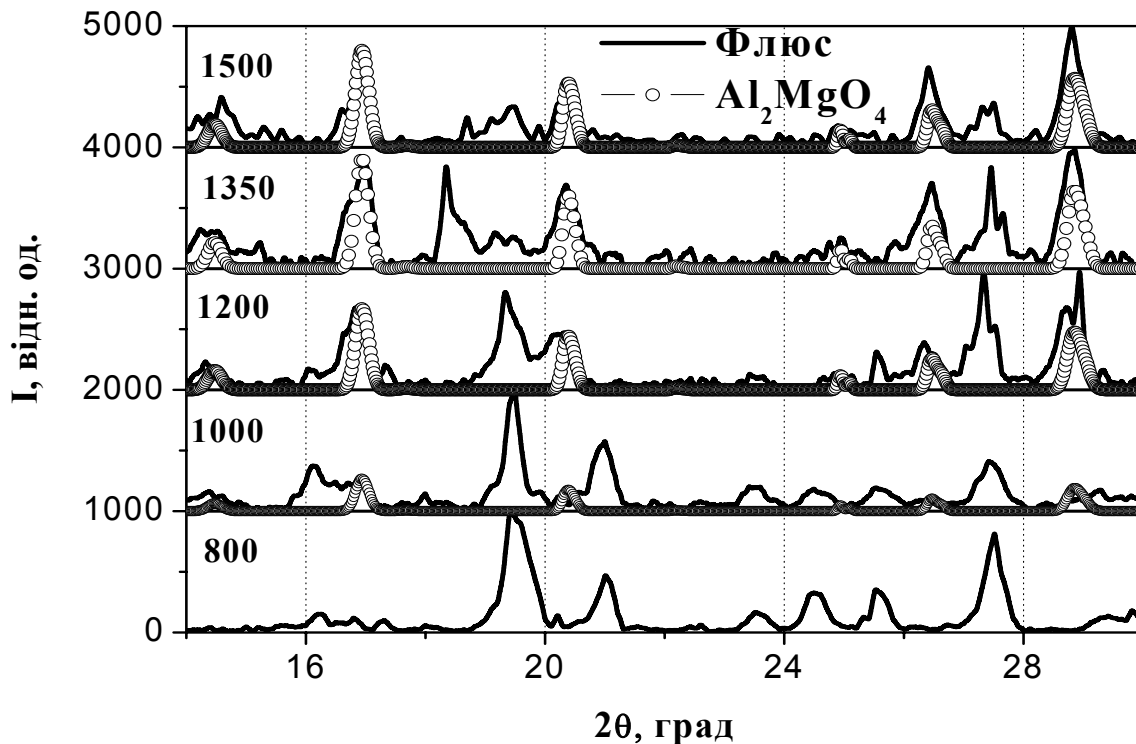


Рис.2. Дифрактограми флюсу за різних температур (числа над кривими – температури флюсу)

Дериватографічний аналіз підтверджує складність та багатостадійність процесу плавлення. Вірогідно, внутрішньофазові перетворення типу кварц-кристобаліт проходять повільно і на кривій ДТА практично не відрізняються від лінії фону. Ендотермічні піки при температурах 840 °С – 900 °С відповідають плавленню компонентів обезводненого скла та початку утворення шпінелі. Останній пік на кривій ДТА при температурі 1220 °С відображає часткове плавлення флюсу. Обмежений температурний діапазон дериватографа (до 1500 °С) не дає можливість встановити температуру повного плавлення флюсу, котра є суттєво нижчою за температури плавлення чистої шпінелі.

Електронооптичний та рентгеноспектральний аналіз переплавленого при 1500°С флюсу свідчать, що кристали шпінелі близькі за формою до правильного октаедра, а в їх складі практично немає домішок. Інші ідентифіковані фази в зразку, навпаки, містять багато домішок.

Таким чином, утворення робочої основи зварювального флюсу (розплавленої матриці з кристалічними включеннями) носить складний характер.

КИНЕТИКА КАТАЛИЗИРОВАННОГО БОРНОЙ КИСЛОТОЙ ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕДАХ

Дятленко Л. М.¹, Лобачев В. Л.²

¹ Донецкий национальный университет

² Институт физико-органической химии и углехимии

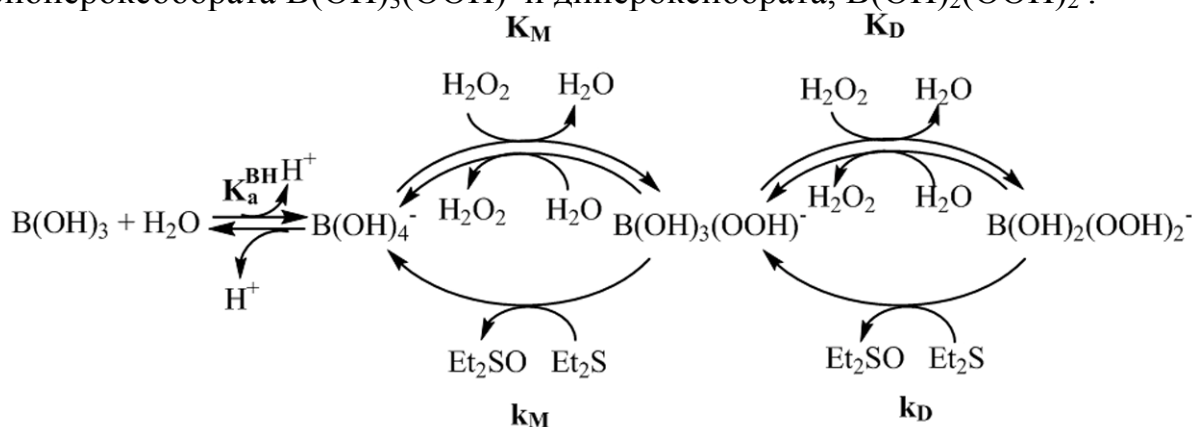
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

lioh11@rambler.ru

Проблема создания новых реагентов для быстрого и селективного разложения тиоэфиров – активных компонентов пестицидов и отравляющих веществ – включает решение двух основных задач: 1) замена, широко используемых для утилизации сульфидов, токсичных производных хлорноватистой кислоты и 2) выбор растворителей, позволяющих существенно повысить растворимость малорастворимых в воде органических сульфидов, сохранив при этом высокую скорость их окисления.

Одним из путей решения первой задачи является использование окислительных систем на основе пероксида водорода, который является наиболее экологически чистым окислителем и отвечает современным требованиям “green” технологий. Однако, в разложении тиоэфиров он менее эффективен, чем производные хлорноватистой кислоты. Один из путей активации H_2O_2 – его превращение в пероксокислоты с использованием активаторов, таких как бикарбонаты, силикаты, нитриты и другие соединения.

Недавно было показано [1], что борная кислота, $B(OH)_3$, является эффективным катализатором окисления тиоэфиров пероксидом водорода в водных растворах. Каталитический эффект $B(OH)_3$ количественно объяснен механизмом, включающим промежуточное равновесное образование анионов монопероксибората $B(OH)_3(OOH)^-$ и дипероксибората, $B(OH)_2(OOH)_2^-$.



Реакции диэтилсульфида с пероксидом водорода в водных и водно-спиртовых средах изучали кинетическим распределительным методом [2] с ГЖХ-контролем убыли субстрата из газовой фазы при $[H_2O_2] \gg [Et_2S]$ и $25^\circ C$

Мы нашли, что в растворах H_2O/ROH в области $pH=7-13$ скорость окисления диэтилсульфида, $(Et)_2S$, пероксидом водорода ($[H_2O_2] = 0,02$ моль/л) увеличивается в присутствии борной кислоты ($[B(OH)_3] = 0,2$ моль/л).

Зависимость констант скорости каталитического маршрута окисления Et_2S от кислотности среды имеет вид кривых с максимумом при $\text{pH} \approx 10-11$.

Константы скорости как некаталитического ($k_{\text{H}_2\text{O}_2}$), так и каталитических (k_{M} и k_{D}) маршрутов одинаково зависят от содержания спирта в системе, так при переходе от водных растворов к смеси $\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}$ при концентрациях спирта 30 и 40 об.% значения констант скорости всех маршрутов снижаются примерно в 3 и 10 раз соответственно.

В смесях $\text{H}_2\text{O}/\text{ROH} = 70:30$ об. % константы скорости каталитических маршрутов снижаются в ряду $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH} > \text{EtOH} > i\text{-PrOH} > t\text{-BuOH}$, при этом во всех средах $k_{\text{D}} \gg k_{\text{M}} \geq k_{\text{HP}}$ (таблица).

Константы скорости реакции окисления диэтилсульфида
в водно-спиртовых средах

Растворитель (об.%)	α	$k_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 10^2$, л/моль с	$k_{\text{M}} 10^2$, л/моль с	$k_{\text{D}} 10^2$, л/моль с	$k_{\text{H}_2\text{O}_2} : k_{\text{M}} : k_{\text{D}}$
H_2O	0,10	$2,7 \pm 0,1$	5	240	1:4:100
$\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}$ (70:30)	0,051	$0,75 \pm 0,01$	$1,5 \pm 0,1$	57 ± 1	1:2:80
$\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}$ (60:40)	$\sim 0,010$	$0,27 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,05$	18 ± 1	1:1:70
$\text{H}_2\text{O}/t\text{-BuOH}$ (70:30)	0,040	$0,45 \pm 0,1$	$0,39 \pm 0,04$	16 ± 1	1:1:40
$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (70:30)	0,058	$0,65 \pm 0,01$	$2,3 \pm 0,1$	58 ± 2	1:4:90
$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (30:70)	0,077	$1,12 \pm 0,03$	$5,1 \pm 0,1$	210 ± 20	1:5:190

Переход от водных к водно-спиртовым растворам и увеличение концентрации спирта дает возможность существенно повысить растворимость диэтилсульфида (значения равновесного коэффициента распределения субстрата между газом и раствором $\alpha = [\text{Et}_2\text{S}]_{\text{г}} / [\text{Et}_2\text{S}]_{\text{л}}$ – снижаются). Увеличение растворимости Et_2S позволяет компенсировать уменьшение констант скорости в растворах $\text{H}_2\text{O}/\text{ROH}$ и обеспечить высокую скорость ($w = k[\text{Et}_2\text{S}]_{\text{л}}$) его окисления. В этой связи наибольший интерес представляет система этиленгликоль/вода, для которой снижение констант скорости по сравнению с водными растворами наименьшее, а каталитический эффект бората высок.

[1] Лобачев В.Л., Зимцева Г.П., Рудаков Е.С. // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – 41, №5. – С. 290-295

[2] Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. – Киев: Наук. думка, 1985.

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК (La,Sr)MnO₃ ОСАДЖЕНИХ ІЗ НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Єленіч О. В., Солопан С. О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
yelenicho@ukr.net

Феромагнітні наночастинки на основі (LaSr)MnO₃ представляють значний науково-технічний інтерес завдяки своїм цінним магнітним властивостям і знаходять широке застосування в науці і техніці [1]. Ці матеріали широко використовуються при розробці різноманітних пристроїв, зокрема магнітних сенсорів [2], засобів магнітної пам'яті [3], тощо. Особливий інтерес в останній час викликають дослідження, присвячені синтезу слабкоагломерованих наночастинок, які можуть знайти використання в медицині [4].

Слід відмітити, що відомі на сьогоднішній день методи синтезу даних матеріалів зокрема: золь-гель синтез, метод твердофазних реакцій, осадження з водних розчинів є складними процесами в яких важко контролювати розміри часток та їх агрегацію. Синтез однофазних продуктів зазвичай включає високотемпературну (800°C) термічну обробку. В той же час відомо [5], що реакцію осадження можна проводити в органічних розчинниках. Використання неводного розчинника, зокрема діетиленгліколю, може бути особливо вигідним при співосадженні різнорідних металів, що мають велику різницю рН значень у водних середовищах. Методика синтезу наночастинок в органічних розчинах відрізняється від осадження із водних розчинів можливістю контролювати ступінчатий характер процесу синтезу при одночасній стабілізації утворених наночастинок.

Тому метою даної роботи було дослідити особливості синтезу феромагнітних матеріалів на основі сполук (LaSr)MnO₃ із неводних середовищ. Вивчити вплив різних умов синтезу (вихідні компоненти, комплексоутворююче середовище) на фізико-хімічні властивості синтезованих матеріалів та провести порівняння їх властивостей.

Синтез зразків проводили за методикою описаною в роботі [6]. Послідовність реакцій синтезу досліджували за допомогою ЯМР спектроскопії. Дослідження умов синтезу проводили, використовуючи диференційно-термічний, рентгенофазовий аналізи та ІЧ спектроскопію. Уточнення параметрів елементарної комірки та координат атомів однофазного продукту проводили по методу Рітвельда. Визначення розмірів часток проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу JEM-1230. Магнітні вимірювання проводили на вібраційному магнітометрі.

В результаті проведених досліджень в роботі були синтезовані слабкоагломеровані наночастинки сполук La_{0,775}Sr_{0,225}MnO₃ зі структурою перовськіту з неводних розчинів з використанням в якості вихідних реагентів нітратів металів. За допомогою ЯМР спектроскопії досліджено особливості формування нанорозмірних часток в розчинах діетиленгліколю.

Проведені кристалографічні дослідження сполук $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ показали, що синтезовані при 200°C наночастинки є аморфними. Показано, що утворення кристалічних частинок починається після термообробки при температурі 400°C , а повністю кристалічними вони стають після термообробки при 600°C . Електронно-мікроскопічні дослідження вказали на формування слабоагломерованих наночастинок (23-30 нм) з вузьким інтервалом розподілу по розмірах порядку 60%. Проведено порівняння розмірів часток розрахованих із рентгенографічних і електронних мікроскопічних досліджень.

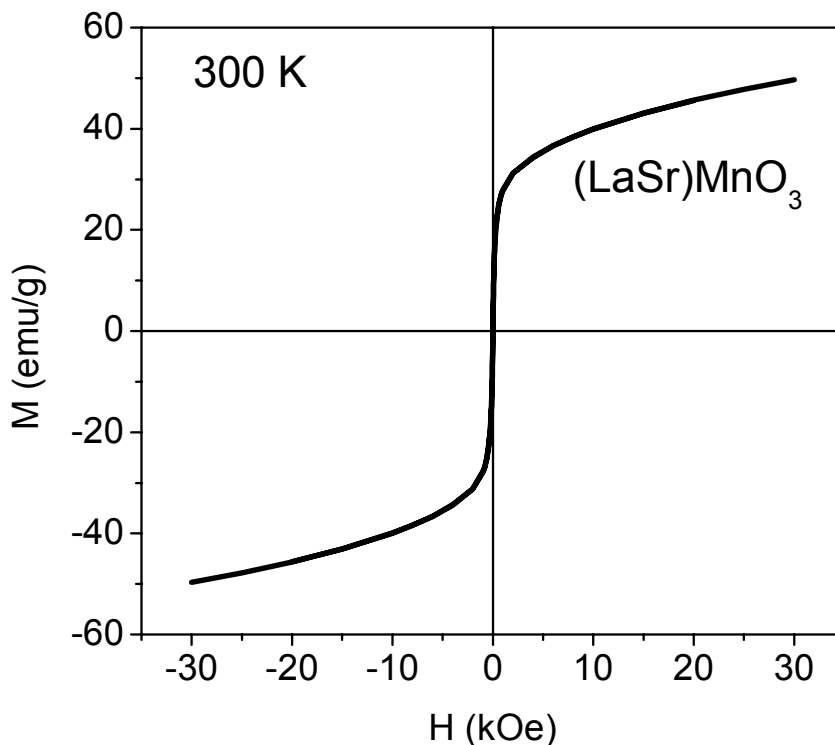


Рис. Залежність намагніченості насичення від магнітного поля при 300 K для наночастинок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ синтезованих з неводних розчинів

Проведені дослідження магнітних властивостей для наночастинок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (рисунок). Отримані дані вказують на малі значення коерцитивної сили досліджуваних наночастинок, що може свідчити про їх суперпарамагнітні властивості.

- [1] Gubin S.P. *Magnetic Nanoparticles*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, P. 466.
- [2] Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // *Успехи химии*, 74 (6), 2005, с.539-572.
- [3] Liu J.P.; Fullerton E., Gutfleisch O., Sellmyer D.J. // *Nanoscale Magnetic Materials and Applications* / Springer Science+Business Media, New York 2009. P.731.
- [4] Klokkenburg, M., Vonk C. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, P. 16706.
- [5] Niederberger M., Pinna N., *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents* / Springer-Verlag, London 2009. – P.215.
- [6] Caruntu D., Remond Y. et al., *Inorganic Chemistry* 2002, V. 41, № 23, P. 6137.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ПРИРОДНОГО ГРАФИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ 2Co-Ni С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ

Зульфигаров А. О., Потаскалов В. А., Андрийко А. А.

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

sars2007@ukr.net

Исследования влияния эффекта модификации поверхности графитов синтетического происхождения, используемых в литиевых источниках тока проводились многими исследователями. В частности использование в качестве модификаторов продуктов пиролиза комплексных соединений 2Co-Ni освещалось в работах [1, 2]. Но высокая стоимость материалов, полученных искусственным путем приводит к повышению стоимости готовых литиевых элементов. Поэтому интересным является поиск более экономически выгодных материалов, в частности, графитов природного происхождения.

Синтез полиядерных комплексов проводили из спиртовых растворов в две стадии. На первом этапе получали внутрикомплексное соединение кобальта с триэтаноламином, а на втором получали биядерный комплекс с никелем. Дальнейшее нанесение на инертный носитель и графитовую матрицу проводили из спиртовых растворов методом адсорбции и следующим пиролизом полученных образцов в инертной атмосфере высокочистого аргона.

Термографические исследования проводились на лабораторной установке с использованием дифференциальной и интегральной термопар с температурной компенсацией, а также регистрирующего устройства и специального программного обеспечения для ПК.

Результаты термографических исследований пиролиза образцов показаны на рис. 1.

Как видно из представленных кривых, основные процессы происходят в интервале температур 190-450 °С. При этом на графите интенсивность пика, соответствующая процессу разложения органического лиганда при 330 °С значительно ниже. Это указывает на влияние природы носителя на процесс пиролиза. Поскольку природный графит марки ГП-1 (месторождение Завалье, Украина) исследовался в предыдущих работах [3], как более экономически целесообразный материал отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов по сравнению с синтетическим графитом, целесообразно дальнейшее исследование пиролитических процессов, для выяснения их механизма.

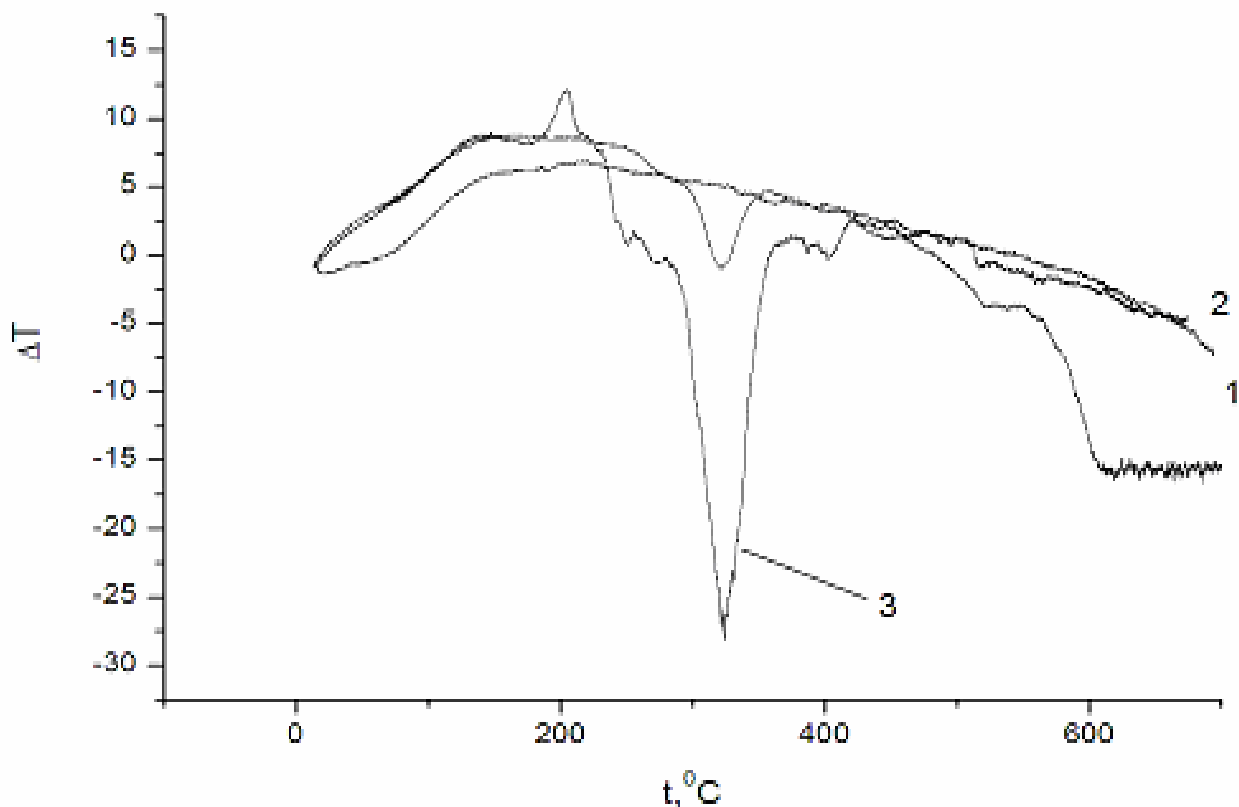


Рисунок 1 – ДТА кривые образцов:

- 1 – графит модифицированный триэтаноаминовым комплексом
- 2 – немодифицированный графит
- 3 – триэтаноаминовым комплекс, нанесенный на инертный носитель (Al_2O_3)

[1] Андрийко О.О., Потаскалов В.А., Крюкова Е.А., Рейтер Л.Г., Чмиленко Н.А., Зульфигаров А.О. Модификация углеродных материалов отрицательного электрода литиевых аккумуляторов продуктами пиролиза комплексов 3-d металов с этаноламинами // Электрохимическая энергетика. - Саратов. 2005 – Т.5, №3. – с.169-175.

[2] Андрийко О.О., Потаскалов В.А., Зульфигаров А.О., Крюков О.А. Електрокаталітичні властивості піролізу гетерометальних триядерних комплексів Ni-2Co з етаноламінами у реакції електрохімічної інтеркаляції літію в графіт. // Науковий вісник Чернівецького університету. – Чернівці, 2008. – Вип. 399-400 - С. 80-82.

[3] Потаскалов В.А., Зульфигаров А.О., Глоба Н.И., Андрийко О.О. Електрокаталізатори на углеродних носителях на основе продуктов пиролиза комплексов 3d-металлов с аминспиртами. // Вестник Национального технического Университета «ХПИ». – 2010. – №13. – С. 82-84.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ ZnS ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ РАСТВОРОВ

Камнева Н. Н.¹, Беликов К. Н.¹, Софронов Д. С.²

¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

nkamneva@gmail.com

Электрлюминофоры на основе сульфида цинка обладают высокой яркостью свечения и используются в электрлюминесцентных источниках света. Установлено, что их функциональные свойства во многом могут определяться размером и формой частиц, что требует разработки методов синтеза частиц с заданными морфологическими характеристиками.

В работе исследовано влияние условий осаждения (природа аниона и рН раствора) на морфологические характеристики частиц ZnS из тиомочевинных растворов. В качестве прекурсора цинка использовали 0,1-1М растворы нитрата, хлорида и сульфата цинка. Температура осаждения 100°C.

Установлено, что из нитратных растворов при рН>11 наблюдается образование агломерированных частиц сферической формы с размерами 300-500 нм (рис.1а). В случае проведения осаждения из сульфатных растворов наряду со сферическими частицами формируются крупные пластины с размерами несколько десятков микрон (рис.1б). При этом увеличение соотношения концентрации тиомочевины к ионам цинка $C(TM)/C(Zn^{2+})$ до 10 приводит к образованию только сферических частиц с размерами 0,2-2 мкм.

Из хлоридных растворов, подобно нитратным, при рН>11 образуются сферические частицы ZnS (рис. 1в), но меньшего размера (100-300 нм). Увеличение соотношения $C(TM)/C(Zn^{2+})$ до 10 приводит к формированию более однородных по размеру агломератов (100-150 нм). Снижение рН до 8,9 приводит к появлению полых толстостенных трубочек-сигар длиной несколько микрон (рис. 1г).

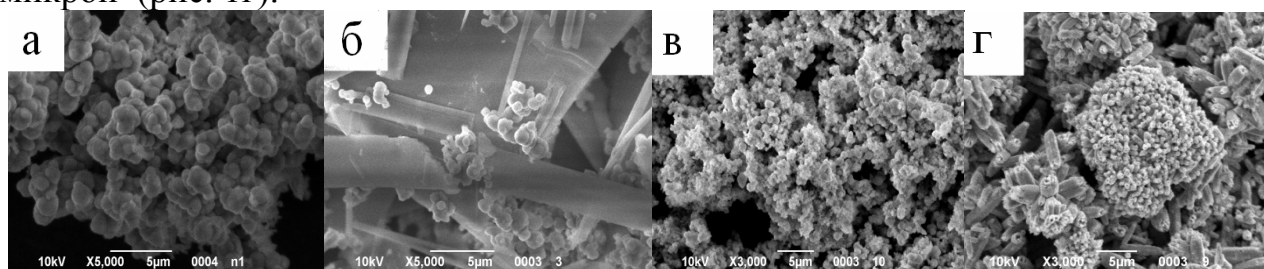


Рис. 1. Микрофотографии частиц ZnS, полученных из: а – 0,1М раствора $Zn(NO_3)_2$ при рН=12, б - 0,1М раствора $ZnSO_4$ при 4-кратном избытке тиомочевины рН=12, в – 0,1М раствора $ZnCl_2$ при рН=12, г - 0,1М раствора $ZnCl_2$ при рН=8,9.

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТРИЗОПРОПОКСИХЛОРИДУ СТАНУМУ

Клішин М. О., Брусиловець А. І.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
nklish@yandex.r

Алкоксихлориди стануму є цікавими та перспективними у металоорганічному та неорганічному синтезі сполуками, проте, хоча існують декілька методів їх отримання, відома будова лише двох алкокситрихлоридів[1,2] та одного триалкоксихлориду[3] стануму. Тому нами методом монокристалльної рентгенівської дифракції було проведено визначення кристалічної структури сольвату тризопропоксихлориду стануму, що був отриманий за методикою, наведеною в роботі[4]. Кристали досліджуваної сполуки утворились з реакційної суміші протягом трьох тижнів за температури 16-18°C. Кристали мають моноклінну сингонію, періоди елементарної комірки: $a=11.184(12)\text{Å}$, $b=10.354(2)\text{Å}$, $c=15.426(3)\text{Å}$, $\beta=102.19(3)^\circ$. Просторова група $P2_1/c$, $Z=2$. Кількість незалежних відбиттів 3539, $R=0.021$, $R_w=0.045$, $S=1.03$. Структура була розшифрована прямим методом та уточнена в повноматричному наближенні для всіх неводневих атомів. Атоми водню були згенеровані геометрично та уточнені в моделі «вершника»(окрім атомів водню, зв'язаних з киснем). Розрахунки проведені з використанням програм SHELXL97 [5].

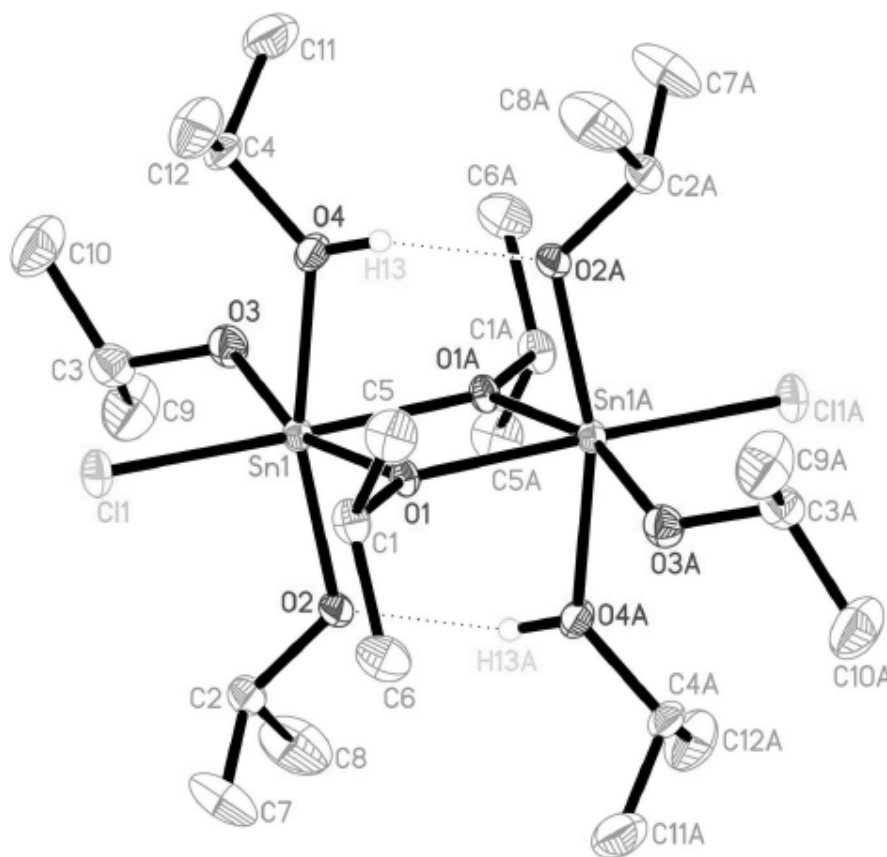


Рис. 1. Молекулярна будова $[\{\text{SnCl}(\text{OPr}^i)_2(\text{Pr}^i\text{OH})\}_2(\mu\text{-OPr}^i)_2]$ (атоми водню, зв'язані з карбоном не показані для спрощення).

Сполука має молекулярну будову та є димерною у твердому стані (рис. 1). Молекулярну архітектуру комплексу можна описати як два сполучених ребрами та викривлені один до одного вершинами октаедри. Молекула знаходиться на кристалографічному центрі інверсії, центральний остов $\text{Sn}(\mu\text{-OR})_2\text{Sn}$ є плоским. В площині $(\text{RO})\text{ClSn}(\mu\text{-OR})_2\text{SnCl}(\text{OR})$ термінальні Sn-O зв'язки є довшими (1.9934 Å), ніж у хлороізобутоксиді стануму (1.961 Å) [3]. Зв'язки Sn-($\mu\text{-OR}$) з містковими лігандами є майже еквівалентними (2.087 та 2.097 Å), що узгоджується з даними в роботах [2,3]. Зв'язок Sn-Cl (2.3930 Å), що знаходиться у транс-положенні до місткових лігандів є значно довшим, ніж аналогічні зв'язки в описаних раніше хлороалкоксидах стануму(IV) (2.3441 Å [2] та 2.363 Å [3]), та наближається за довжиною до аксіального зв'язку Sn-Cl (2.3947 Å) [2].

Перпендикулярно до площини $(\text{RO})\text{ClSn}(\mu\text{-OR})_2\text{SnCl}(\text{OR})$ знаходяться два ізопропоксидних ліганди та дві координовані молекули ізопропанолу, які утворюють водневий зв'язок. Це приводить до значних відхилень від октаедричної координації стануму. Утворення водневого зв'язку доводиться подовженою відстанню Sn1-O4 (2.1789 Å), зменшеними кутами Sn1A-Sn1-O4 та Sn1-Sn1A-O2A (76.9 та 85.5° відповідно) та взаємною орієнтацією обох органічних фрагментів. Також з різницевої карти електронної густини було знайдено та уточнено положення атома водню, що приймає участь в утворенні водневого зв'язку. Довжина зв'язку O4-H13 становить 0.78 Å, відстань O2A-H13 дорівнює 1.94 Å. Кут O4-H13-O2A дорівнює 164°. Атоми Sn1, Sn1A, O2A, H13 та O4 знаходяться майже в одній площині (найбільше відхилення від площини становить 0.0267 Å для атома O2A). Всі ці дані підтверджують наявність асиметричного водневого зв'язку між атомами O4 та O2A, завдяки якому стабілізується структура комплексу. Значно відмінні за довжиною зв'язки Sn-O4 та Sn-O2A (2.1789 та 2.0085 Å відповідно) дозволяють чітко відрізнити координований ізопропанол та аксіальну ізопропоксигрупу. Кут O1-Sn1-O1A (73.84°) є стисненим у чотиричленному циклі $\text{Sn}(\mu\text{-OR})_2\text{Sn}$, що впливає на інші екваторіальні кути (O1-Sn1-Cl, Cl-Sn1-O3 та O1A-Sn1-O3 мають значення 95.47, 95.02 та 94.16° відповідно), на які також впливає відштовхування $^1\text{Pr}\cdots\text{Cl}$ та стеричний ефект ізопропоксигрупи. Кути Sn1-O1-C1, Sn1-O2-C2, Sn1-O3-C3 та Sn1-O4-C4 мають значення 124.90, 125.52, 126.66 та 131.40°, що не дуже сильно відрізняється від очікуваного тетраедричного значення для sp^3 -гібризованого атома кисню. Це відхилення пов'язане з незначним π -зв'язуванням між алкоксидом та металом.

- [1] Sterr, G., Mattes, R. (1963). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 322, 319-325.
 [2] Genge, A. R. J., Levason, W., Reid, G. (1996). *Acta Cryst.* C52. 1666-1668.
 [3] Reuter, H., Kremser, M. (1993). *Z. Kristallogr.*, 203, 158-160.
 [4] Mehrotra, R. C., Gupta, V. D. (1966). *J. Indian Chem Soc.*, 43, 155-160.
 [5] Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures / G.M. Sheldrick. – Gottingen University, Gottingen (Germany), 1997.

ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛООКСИДНИХ КАТАЛІТИЧНО-АКТИВНИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНІ

Коваленко В. Ю., Смирнова О. Ю., Штефан В. В.

Національний Технічний Університет

«Харківський політехнічний інститут»

viktoriya-kovalenko-1989@mail.ru

Останнім часом в усьому світі проводяться дослідження у галузі створення нових видів моторних палив, що відповідають вимогам екологічності та високої ефективності, створюються нові високоефективні каталізатори. Актуальністю теми є створення каталітично-активних матеріалів для реакції конверсії CO, які дозволяють знизити токсичність вихлопів газів в автотранспорті. Автомобіль викидає в атмосферу до 200 різних речовин, половина з яких небезпечні для людини і навколишнього середовища. Вирішення цієї світової екологічної проблеми є істотним внеском в екологію.

Повна конверсія CO на каталізаторах, що містять метали платинової групи, спостерігається при температурі вище 100 °C, а селективність процесу низька, та матеріали мають високу ціну. У зв'язку з цим необхідно проводити дослідження, спрямовані на розробку каталізаторів, які працюють в широкому температурному інтервалі (25-200 °C) і володіють високим ступенем перетворення і низькою собівартістю [1]. Тому інтерес для каталізу становлять покриття на титані, що містять окрім TiO₂ сполуки елементів, які володіють каталітичними властивостями.

Оксид церію, який має високі каталітичні властивості, є цілком перспективним об'єктом дослідження. Введення церію у склад каталізаторів суттєво поліпшує та стабілізує їх роботу в умовах коливання складу вихлопної суміші, запобігає їх руйнуванню при нагріві та суттєво підвищує його активність, забезпечуючи високий ступінь розкладання токсичних речовин.

Оксидні плівки на титані одержували методом мікродугового оксидування (МДО) в електроліті, що містить солі каталітично активних металів. Цей метод дозволяє отримувати багатофункціональні керамоподібні покриття з унікальним комплексом властивостей, у тому числі каталітичні, зносостійкі, корозійностійкі, теплостійкі, електроізоляційні і декоративні покриття [2].

Даний метод МДО дозволяє вводити каталітично-активні елементи до складу анодного покриття на сплаві титану безпосередньо у процесі формування останнього, забезпечуючи тонко дисперсний розподіл активних каталітичних центрів у вигляді наночасток оксидів металів [3].

У якості зразків використовувалися пластини сплаву титану марки ОТ (домішок не більше: Si – 0,12 %, Al – 0,38 %) розміром 30 × 5 × 1 мм. Підготовчі операції обробки поверхні зразків включали її попереднє механічне очищення, знежирювання у розчині соди з метою найбільш повного видалення пилу, солей та поліпшення змочування поверхні металу електролітом;

травлення поверхні металу в розчині фторидної та нітратної кислот з наступним промиванням зразків.

Формування оксидних покриттів здійснювали у гальваностатичному режимі, в комірці з робочим об'ємом 70 мл із системою водного охолодження й безперервного перемішування магнітною мішалкою. Температуру електроліту підтримували в межах 20 – 25 °С.

Елементний склад одержаних МДО-покриттів визначали методом рентгенівського флюоресцентного аналізу за допомогою портативного рентгенівського універсального технічного спектрометру (СПРУТ) [4].

Тестування одержаних каталізаторів у реакції окиснення СО проводилося на установці проточного типу в інтервалі температур 200 – 450 °С. Ступінь конверсії реагентів X розраховувалися за формулою:

$$X = [(C_{\text{вх}} - C_{\text{вих}}) / C_{\text{вх}}] \cdot 100\%$$

де $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вих}}$ – концентрації компонентів суміші на вході та виході із реактора відповідно, %.

Для каталізаторів, що містять тільки оксид церію, спостерігається не значна ступінь перетворення та дуже велика температура перебігання процесу. Додавання оксидів d²-елементів в кристалічну решітку оксиду титану збільшує кількість рухомого кисню у решітці. Каталітична активність такого покриття вже сягає 60 %, температура процесу зменшується, але не істотно. Після додавання d-елементів із заповненими підрівнями до складу каталізатору отриманий 100 % ступінь перетворення, та спостерігається помітне зменшення температури процесу до 140 °С.

Таким чином оксидні шари на титані, що містять у своєму складі d-елементи виявляють каталітичні властивості у реакції конверсії СО до СО₂, і можуть використовуватись, як каталізатори для очищення вихлопних газів автомобільного транспорту.

[1] Третьяков В.Ф., Бурденая Т.Н., Березина Л.А. Каталитические системы для очистки водорода от СО для топливных элементов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005 – Т. 13., с.823 – 827

[2] Гордиенко П.С. Микродуговое окисление титана и его сплавов / П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 183 с.

[3] Шев'якін С.В., Смирнова О.Ю., Штефан В.В., Коваленко В.Ю. Електрохімічний синтез каталітично-активних покриттів на сплавах титану. // Тези доповідей: наук.-техн. конф. «Молодіжний електрохімічний форум – 2010», Харків, 21-24 вересня 2010р. С. 41 – 42.

[4] В.В. Штефан В.В., Дементій А.В., Смирнова О.Ю., Коваленко В.Ю., Фомина Л.П. Одержання церійвмісних каталізаторів на титані методом микродугового окислення // Вісник НТУ «ХП» - 2011, № 59. – С. 130 – 134.

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОЧАСТИНКИ, ОТРИМАНІ ШЛЯХОМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ КАРБІДУ КРЕМНІЮ

Коритко Д. М.¹, Алексєєв С. О.¹, Лисенко В. В.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), France

koritkodm@chem.univ.kiev.ua

В останні десятиріччя наноматеріали на основі неметалів IV групи (C, Si, Ge та їх сполуки між собою) привертають значної уваги дослідників. Зокрема, наноструктурований SiC (поруватий матеріал та наночастинки) одержують шляхом електрохімічного розчинення кристалічного SiC у сумішах HF – етанол [1]. Нами було встановлено, що в ході такого розчинення, крім поруватого SiC, утворюється нова речовина, що добре розчиняється в етанолі і за результатами елементного аналізу складається з вуглецю, водню, значних кількостей кисню та фтору, але практично не містить кремнію.

Дослідження цієї речовини методом просвічуючої електронної мікроскопії показали, що вона складається переважно з невеликих (1-20 нм) наночастинок, утворених паралельними графітоподібними шарами вуглецевих атомів. Дослідження цих частинок методами ІЧ-спектроскопії, температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС) та спектроскопії ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁹F (для розчинів) вказує на наявність в них карбоксилатних, ангідридних, естерних та фтор-ароматичних груп та фториду в іонній формі. Наявність останнього можна пояснити утворенням солі фториду з фрагментами α- та/чи γ-пірону (подібних до тих, що зумовлюють основні властивості активованого вугілля). Схема одержання та фрагмент імовірної будови поверхні досліджуваних частинок зображено на Рис. 1.

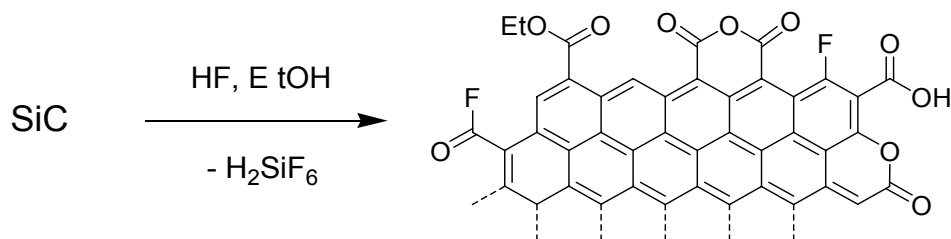


Рис. 1. Схема одержання та фрагмент можливої будови отриманого вуглецевого наноматеріалу

Наявність карбоксилатних груп дає можливість закріплення на поверхні частинок різноманітних молекул, що містять аміногрупу. зокрема етилендіаміну та алкіламінів. Колоїдні розчини частинок характеризуються інтенсивною фотолюмінесценцією, і можуть бути використані у біологічних та медичних дослідженнях для флуоресцентного мічення певних органел клітин.

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

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА Sm(III) С (1,3-БИС(1,3-ДИМЕТИЛ-1H-ПИРАЗОЛ-4-ИЛ)ПРОПАН-1,3-ДИОНОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Красносельский С. С., Тайдаков И. В.

Российский Университет дружбы народов (РУДН). РФ, Москва

taidakov@gmail.com

Нейтральные комплексы некоторых лантаноидов (Eu, Sm, Tb и др.) с β-дикетонами и бидентатными азотсодержащими лигандами представляют значительный интерес в качестве флуоресцентных красителей, материалов для лазерной техники и органических светоизлучающих диодов (OLED).

Целевое соединение **1** было получено с выходом 36% путем взаимодействия $\text{Sm}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с 1,3-бис(1,3-диметил-1H-пиразол-4-ил)пропан-1,3-дионом, 1,10-фенантролином и NaOH в мольном отношении 1:3:1:3 водно-спиртовой среде :

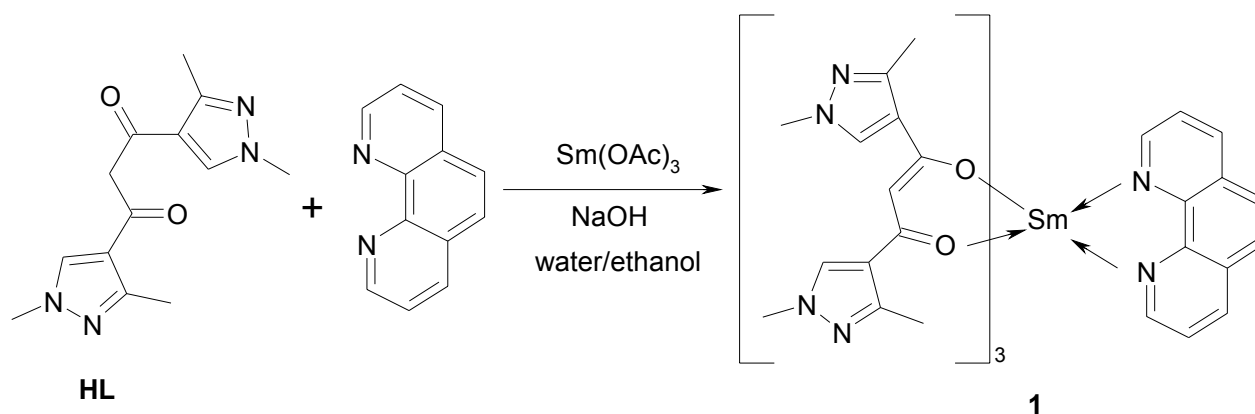


Рис.1 Схема синтеза комплекса **1**.

Структура и состав комплекса был доказан методами РСА и подтвержден данными элементного анализа [1]. Комплекс **1** демонстрирует яркую оранжево-красную люминесценцию при облучении УФ-светом. Спектры возбуждения и эмиссии представлены на рис. 2.

Спектр эмиссии типичен [2] для соединений Sm(III) и обусловлен следующими переходами с основного уровня $^4\text{G}_{5/2}$ на следующие уровни: $^6\text{H}_{5/2}$ (564 нм), $^6\text{H}_{7/2}$ (605 нм), $^6\text{H}_{9/2}$ (647 нм) и $^6\text{H}_{11/2}$ (703 нм).

В настоящее время исследуются перспективы применения данного комплекса в качестве активного слоя для OLED.

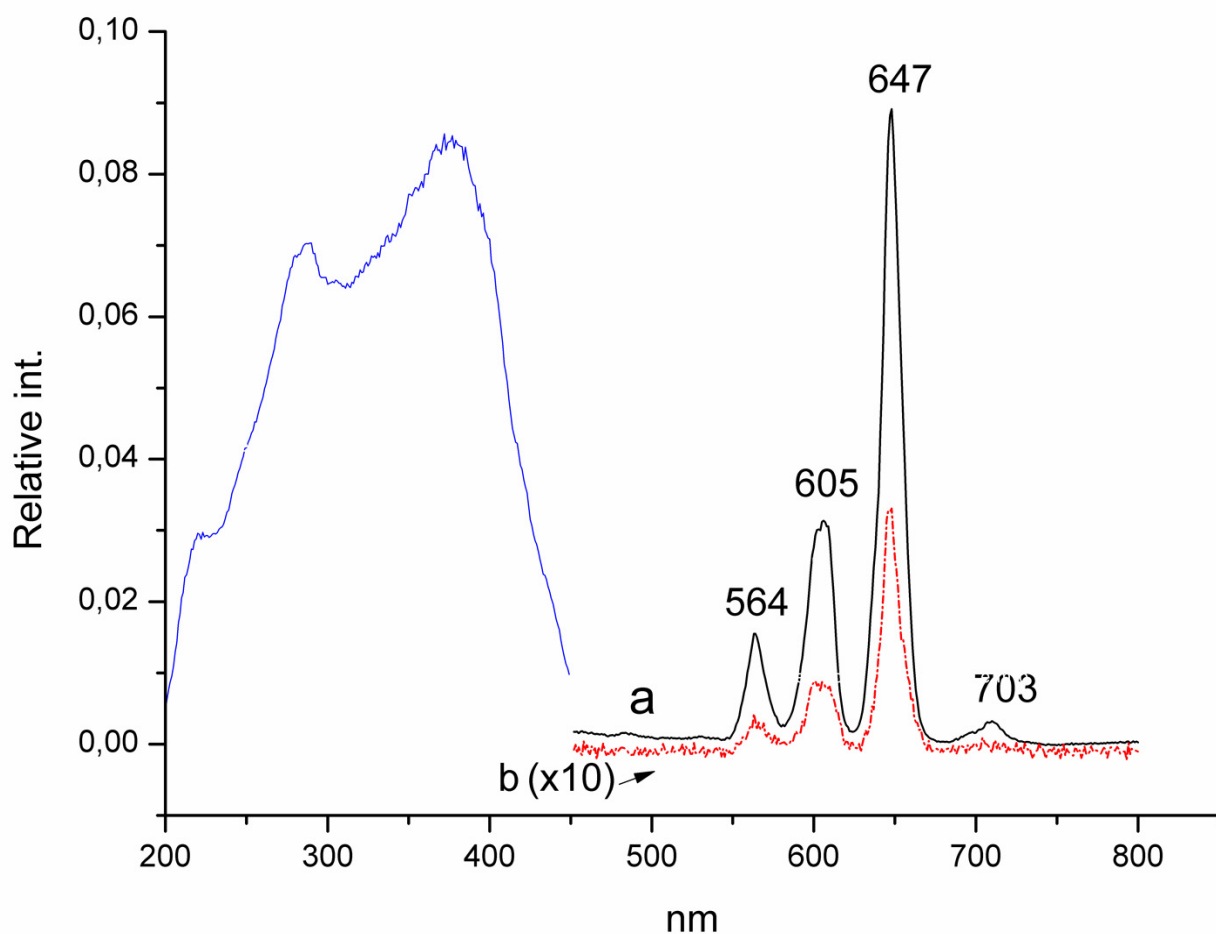


Рис.2 Спектры возбуждения и люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм) комплекса **1** в твердом виде (a) и в растворе (b).

- [1] Taydakov I.V., Zaitsev B.E., Krasnoselskiy S.S., Starikova Z.A. *J. Rare Earths*, 2011, **29**, 719.
- [2] H.F. Brito, O.L. Malta, M.C.F.C. Felinto, E.E.S. Teotonio, J.F.C. Menezes, C.F.B. Silva, C.S. Tomiyama, C.A.A. Carvalho. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **344**, 293.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ МОЛІБДЕНУ

Креч А. В., Штефан В. В.
Національний Технічний Університет
«Харківський політехнічний інститут»
to_x_a@mail.ru

Останнім часом в різних країнах ретельно вивчається одержання сплавів з кращими властивостями, аніж метали з яких був створений цей сплав. Одержання сплавів необхідного складу, структури та відповідних властивостей грає важливу роль для сучасної техніки й технологій.

Одним із сучасних і перспективних методів одержання сплавів із заданим складом є електролітичне співосадження металів. Цей метод дозволяє одержувати рівномірні покриття по всій поверхні основи, покривати інші метали, отримувати покриття заданої товщини та значно знизити кількість використаних компонентів сплаву, а також цей метод дозволяє отримати сплав із кращими властивостями.

З літературних даних відомо, що молібден у чистому вигляді з водних розчинів не осаджується, але при додаванні до електроліту солей підгрупи феруму стає можливим їх спільне осадження. Таким чином обравши молібден та кобальт для створення сплаву можна отримати більшу корозійну стійкість та стійкість від корозійно-механічного руйнування.

На сьогоднішній день для електролітичного осадження сплаву Со-Мо існує безліч електролітів. Із простих електролітів осадженні сплави містять не значну кількість Мо (до 25%), а при більшому вмісті Мо сплав має високі внутрішні напруги та розтріскується, тому найбільш розповсюдженими електролітами осадження цього сплаву стали полілігандні електроліти, які дозволили збільшити вміст молібдену до 65% [1–2].

Із запропонованого нами полілігандного електроліту можливе варіювання вмісту молібдену у сплаві від 5 до 85%.

Методом електролітичного осадження сплавів отримали рівномірні покриття по всій поверхні підкладки з точно заданою товщиною. Візуальні спостереження проводили за допомогою оптичної мікроскопії. Елементний склад покриттів визначали методом рентгенівського флуоресцентного аналізу за допомогою портативного рентгенівського універсального технічного спектрометру (СПРУТ). Вихід за струмом визначали гравіметричним методом, зразки зважували, до і після електролізу, на аналітичних вагах.

На підставі отриманих даних були побудовані тримірні залежності вмісту молібдену у сплаві, вихід за струмом сплаву та швидкість осадження сплаву Со-Мо від густини струму та рН.

Із рис. 1 було встановлено, що із збільшенням густини струму вміст Мо зменшується, а вміст Со збільшується. Також, виявлено, що при густині струму менше ніж 1 А/дм^2 сплав Со-Мо не осаджується, а при $j > 10 \text{ А/дм}^2$ спостерігається підгоряння підкладки. При збільшенні рН від 2 до 3,5–4 (залежно від густині струму j) вміст молібдену в сплаві незначно збільшується,

подальше збільшення рН призводить до зменшення вмісту Мо в сплаві. Ця тенденція спостерігається для всього досліджуваного діапазону густин струму (1–10 А/дм²).

При збільшенні густини струму від 1 до 10 А/дм² вихід за струмом сплаву Со-Мо зменшується. Однак для рН=1–2, залежність виходу за струмом від густини струму має значно інший характер та має екстремум, зі збільшенням густини струму спостерігається зменшення виходу за струмом сплаву, при досягненні мінімуму (при густині струму 3–3,5 А/дм²) вона змінює свій напрямок, подальше збільшення густини призводить до збільшення виходу за струмом від 10 до 20% та від 20 до 30% відповідно для рН рівних 1 та 2. Із збільшенням густини струму від 1 до 10 А/дм² швидкість осадження сплаву Со-Мо зменшується. Однак для рН=2–3 спостерігається інша залежність, із збільшенням густини струму спочатку йде незначне зниження швидкості осадження сплаву кобальт-молібден, а при подальшому збільшенні густини струму спостерігається збільшення швидкості осадження у 3–4 рази.

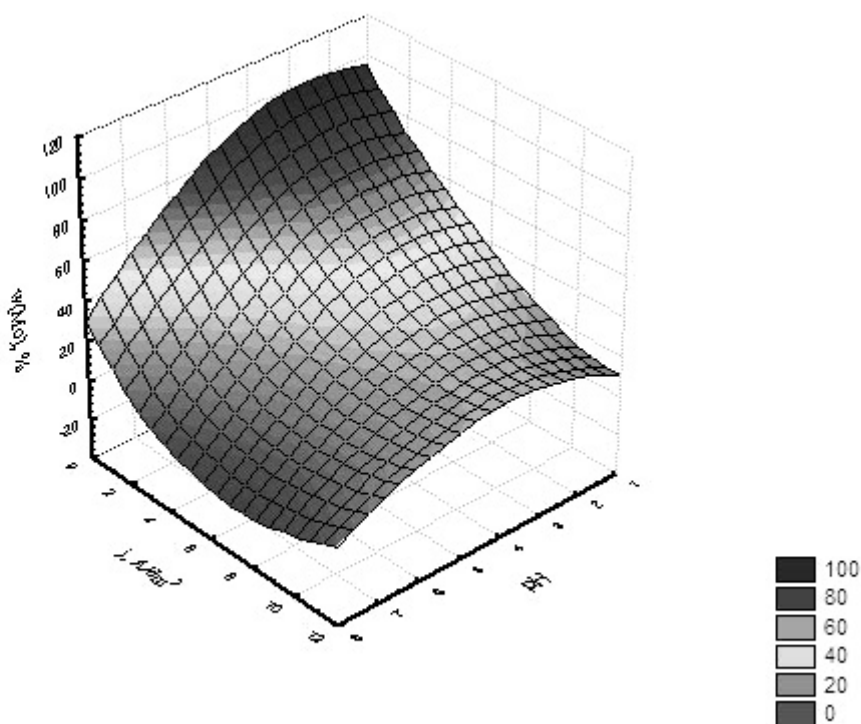


Рис. 1. Вплив густини струму та рН на вміст Мо у сплаві

Таким чином, відповідним вибором режимів електролізу, складу електроліту можна в широких межах впливати на кількісний склад покриттів і істотно поліпшувати механічні, каталітичні й протикорозійні властивості сплавів на основі молібдену.

[1] В.В. Кузнецов, З.В. Бондаренко, Т.В. Пшеничкина, Н.В. Морозова, В.Н. Кудрявцев. Электроосаждение сплава Со-Мо из аммиачно-цитратного электролита. // Электрохимия. 2007, 43, вып.3, с. 367-372.

[2] В.А. Громова, Ю.С. Японцева, В.С. Кублановский. Сплавы Со-Мо электроосаждены из полилигандного электролита. // Тези доп. II Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчених., 26-28 квітня 2007р. – Київ: НТУУ «КПІ», с.88.

ИЗМЕНЕНИЕ pH РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВРАЩЕНИИ В МАГНИТНОЙ ВОРОНКЕ

Лысейко Л. Н., Муратов Н. Н., Шапкин В. А.

Одесский национальный политехнический университет
lyubasha_lyseiko@mail.ru

Ранее нами было исследовано влияние магнитного поля на значение pH дистиллированной воды при пропускании ее через магнитную воронку доктора Домрачева. Оказалось, pH дистиллированной воды в этом случае всегда меняет свои значения в сторону увеличения.

Было обнаружено, что величина ΔpH нелинейным образом зависит от количества пропусканий воды через воронку и достигает постоянства значений после 20-ти пропусканий ($\Delta pH=0,7$).

Интересно отметить тот факт, что изменение pH воды не зависит от направления вращения воды в воронке. Однако было обнаружено, что вода, подвергнутая вращению в воронке по часовой стрелке, обладает биологической активностью. Вода же, подвергнутая вращению против часовой стрелки, подобного эффекта не проявляла.

Нами было изучено влияние действия воронки Домрачева на растворы некоторых солей при десятикратном пропускании. В качестве объекта исследования были выбраны растворы хлоридов щелочных металлов разной концентрации. Оказалось, что при пропускании через воронку растворов с концентрацией до 3% происходило уменьшение значения ΔpH на 0,05 для растворов NaCl и KCl, и на 0,08-0,1 для растворов LiCl по сравнению с pH дистиллированной воды. Далее резкое уменьшение значений ΔpH происходило для растворов всех солей в интервале 8-12 %. При более высоких концентрациях пропускание растворов хлоридов щелочных металлов через воронку Домрачева практически не приводило к изменению значений ΔpH . Можно предположить, что в этом случае подавляющая часть молекул воды входит в состав гидратных оболочек катионов щелочных металлов и анионов хлора и в силу этого не может структурироваться под действием внешнего магнитного поля.

СИСТЕМА Nd-Pd-P ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК $LnPd_3P$

Маланяк Х. І., Лусий О. Б., Жак О. В., Орищин С. В.

Львівський національний університет імені Івана Франка

malanjak.xr@mail.ru

Більшість потрійних систем Ln -Pd-P, на відміну від споріднених систем з Co та Ni, вивчено у значно меншій мірі, хоча сполуки з Паладієм володіють цікавими фізичними властивостями [1, 2]. Методами рентгеноструктурного, рентгенофазового і частково мікроструктурного аналізів вперше досліджено взаємодію компонентів у системі Nd-Pd-P і побудовано ізотермічний переріз її діаграми стану при 800 °С.

Зразки синтезували по-різному залежно від вмісту Фосфору: за вмісту $P > 0,33$ мол. част. – лише спіканням спресованих порошків металів та червоного фосфору у вакуумованих кварцових ампулах; а зразки із вмістом $P < 0,33$ мол. частки після спікання переплавляли в електродуговій печі в атмосфері аргону. Усі зразки гомогенізували при 800 °С протягом 700 год. Фазовий аналіз сплавів проводили за дифрактограмами (порошковий дифрактометр ДРОН-3М, CuK_{α} -випромінювання). Уточнення кристалічної структури сполук проводили рентгеноструктурними методами монокристала або порошку з використанням пакету програм CSD [2]. Деякі зразки досліджували методом енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу (ЕДРС) з метою визначення кількісного складу фаз.

У системі Nd-Pd-P нами підтверджено існування тернарних фосфідів $NdPdP$ (структурний тип (СТ) $ZrBeSi$), $Nd_3Pd_{20}P_6$ (СТ $Cr_{23}C_6$), $NdPd_4P_2$ (СТ $CePd_4P_2$) і $NdPd_2P_2$ (СТ $CeAl_2Ga_2$) та уточнено параметри їхніх елементарних комірок. Для фосфиду $NdPdP$ методом монокристала, а для $Nd_3Pd_{20}P_6$ – методом порошку уточнено координати і параметри теплового коливання атомів у структурах. Виявлено існування незначної області гомогенності у сполуки $Nd_3Pd_{20}P_6$.

Виявлено утворення твердого розчину фосфору на основі бінарної сполуки $NdPd_3$ з кубічною структурою типу $AuCu_3$ до граничного складу $NdPd_3P_{0,2}$.

У дослідженій системі вперше синтезовано три нові тернарні фосфіди $NdPd_3P$, $\sim NdPd_7P$ і $\sim Nd_{22}Pd_{45}P_{33}$. Для фосфиду $\sim NdPd_7P$ висловлено припущення про приналежність його кристалічної структури до типу $Er_{1+x}Pd_{7-x}P$: просторова група $Im\bar{3}m$, $a=0,7990(4)$ нм, $b=0,8679(3)$ нм, $c=1,6176(5)$ нм.

Кристалічну структуру тернарного фосфиду $NdPd_3P$, який є першим представником нового структурного типу, вивчено методом монокристала (дифрактометр КУМА КМ4, MoK_{α} -випромінювання): просторова група $I43m$, $a=0,89505(8)$ нм, $Z=8$, $R_F=0,0286$, $R_w=0,0297$ для 188 відбиттів hkl . Синтезовано низку нових ізоструктурних сполук $LnPd_3P$, де $Ln = Ce, Pr, Sm, Gd$, для яких за дифрактограмами порошку уточнено параметри елементарних комірок (див. табл.).

Параметри елементарних комірок сполук $LnPd_3P$

Сполука	a , нм	V , нм ³
CePd ₃ P	0,89977(4)	0,7284(4)
PrPd ₃ P	0,8971(1)	0,7219(1)
SmPd ₃ P	0,89109(6)	0,7075(1)
GdPd ₃ P	0,88851(8)	0,7014(3)

Проаналізовано особливості взаємодії компонентів у системах Ln -Pd-P та проведено порівняння зі спорідненими системами Ln -Ni-P, де Ln – рідкісноземельний метал.

- [1] Villars P. Pearsons Handbook Desk Edition. Crystallographic Data for Intermetallic phases / Metals Park. OH44073. – Vol. 1,2. – 1997. – 2888 p.
- [2] Kuz'ma Yu., Chykhrij S. Phosphides / Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth // Ed. by Gschneidner K.A.Jr., Eyring L. – Elsevier, Amsterdam, 1996. – Vol. 23. – P. 285-434.
- [3] CSD-Universal program package for single crystal and powder data treatment / L.G.Akselrud, Yu.N.Gryn, P.Yu. Zavalii et al. // Collected Abstracts of XII European Crystallographic Meeting, Moscow, USSR, August 20-29, 1989. – M.: USSR Academy of Sciences, 1989. – Vol. 3. – P. 155.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРОЯВЛЯЮЩИХ МЕХАНИЧЕСКУЮ ДЕФОРМАЦИЮ СДВИГА

Медведев В. В., Шишкин О. В.

НТК “Институт монокристаллов” Национальной академии наук Украины

vmedvedev.xray@gmail.com

В современной кристаллохимии господствует геометрический подход к описанию упаковок молекул в кристаллах, основанный на анализе межатомных расстояний. При этом возникает проблема определения супрамолекулярных синтонов и общих принципов их упаковки. Более того, такой подход годится только в случае наличия более или менее сильных межмолекулярных взаимодействий. Из-за этого абсолютно отсутствует однозначность в описании кристаллической структуры, которая больше зависит от эстетических взглядов и вкусов кристаллографа.

Учитывая, что супрамолекулярная архитектура молекулярных кристаллов определяется межмолекулярными взаимодействиями вполне очевидно, что анализ структуры кристаллов должен быть основан на энергии межмолекулярных взаимодействий, а не только межатомных расстояний. Современная неэмпирическая квантовая химия обеспечивает надежные методы для расчета энергии межмолекулярных взаимодействий. Поэтому можно проанализировать кристаллическую структуру на основе значений энергий межмолекулярных взаимодействий между базовой молекулой, расположенной в симметрически независимой части элементарной ячейки кристалла и ее окружением составляющем первую координационную сферу.

Такой подход позволяет однозначно определять фрагменты кристаллов, содержащие сильно связанные молекулы, которые могут рассматриваться как базовый структурный мотив (БСМ) кристаллической упаковки. Замена молекул “ежами” их межмолекулярных взаимодействий представляет собой очень эффективный инструмент для графического представления кристаллической структуры с точки зрения топологии межмолекулярных взаимодействий, дает возможность легко определить БСМ.

Применение этого подхода к описанию структуры кристаллов проявляющих механическую деформацию сдвига, без разрушения кристалла и потери монокристалличности [1] показало отсутствие в их структуре в качестве БСМ слоев, как предполагалось ранее [1]. БСМ этих кристаллов представляет собой стопки сильно взаимодействующих молекул. Наличие столь специфических механических свойств, видимо, связано со спецификой упаковки этих стопок, обусловленной наличием водородных и галогенных связей между молекулами соседних стопок. Такое расположение стопок в кристалле позволяет молекулам сдвигаться перпендикулярно стопкам без разрушения кристалла.

Таким образом были проанализированы кристаллические структуры 7 гексазамещенных производных бензолов. Расчеты энергии межмолекулярных

взаимодействий проведены методом BLYP/def2-tzvp. Топология межмолекулярных взаимодействий в кристалле анализировалась с помощью недавно предложенного подхода [2].

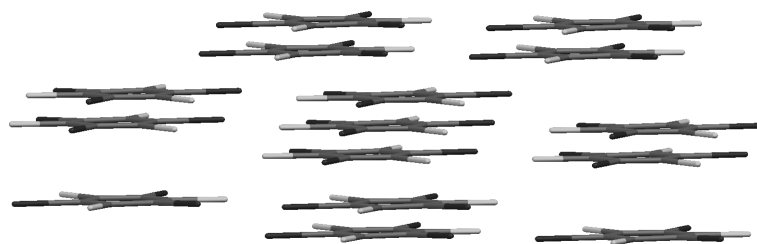


Рис. 1. Упаковка молекул 1,3,5-йодо-2,4,6-хлоро-бензола в кристалле.

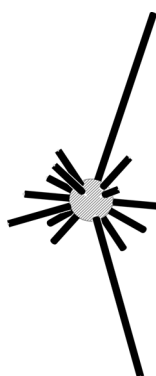


Рис. 2. Вид “ежа” межмолекулярных взаимодействий 1,3,5-йодо-2,4,6-хлоро-бензола.

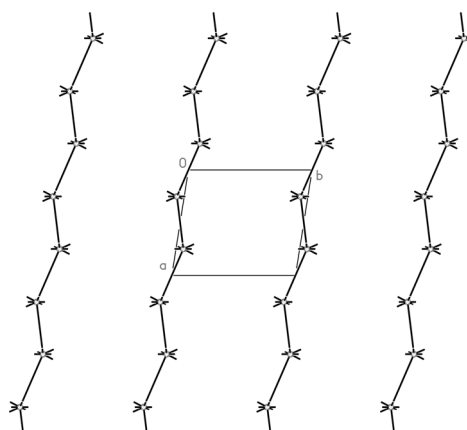


Рис. 3. Упаковка “ежей” межмолекулярных взаимодействий в кристалле 1,3,5-йодо-2,4,6-хлоро-бензола.

В рамках развиваемого метода введены принципиально новые понятия: степень димеризации, степень гофрирования стопки, степень гофрирования слоя.

[1] С.М. Reddy, G.R. Krishna and S. Ghost, *CrystEngComm*, 2010, **12**, 2296-2314.

[2] O.V. Shishkin, V.V. Dyakonenko and A.V. Maleev, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 1795-1804.

НОВАЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКАЯ СИСТЕМА С ПИРАЗОЛОКСИМНЫМ ФРАГМЕНТОМ

*Менькач С. В.*¹, *Пенкова Л. В.*¹, *Павленко В. А.*¹, *Варзацкий О. А.*²,
*Вологжанина А. В.*³, *Волошин Я. З.*³

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

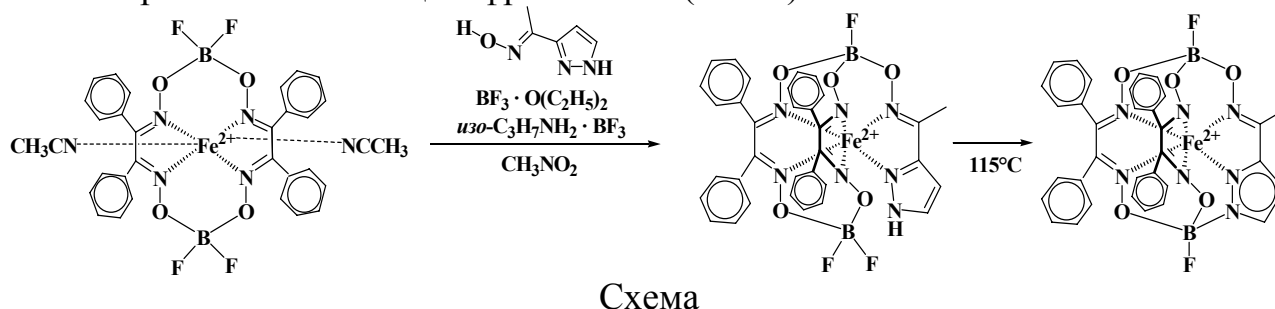
² Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины

³ Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

svetiks_net@ukr.net

Макроциклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) являются перспективной молекулярной платформой для дизайна новых типов полифункциональных молекул [1]. К настоящему времени известны различные методы синтеза комплексов такого типа, однако, по-прежнему, остается актуальной проблема синтеза клатрохелатов *3d*-металлов с неэквивалентными реберными хелатирующими фрагментами.

Ранее был предложен метод направленного синтеза клатрохелатов железа(II) реакцией циклоприсоединения соответствующего хелатного лиганда с использованием макроциклических бис-диоксиматов в качестве предшественников. В качестве такого лиганда нами был использован (1-Н-пиразол-3-ил)-этан-оксим (H_2PzOx), предварительно синтезированный и изученный методами 1H , $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектроскопии и LCMS-спектрометрии; выбор этого лиганда обусловлен наличием в его молекуле донорных групп различной природы (пиразольной и оксимной). В результате циклизации был получен первый клеточный комплекс с пиразолборатным реберным хелатирующим фрагментом, а также удалось выделить и охарактеризовать промежуточный макроциклический лакунарный комплекс с триподным оксимборатным сшивающим фрагментом (схема).



Продукты этой реакции были разделены с использованием жидкостной хроматографии и охарактеризованы данными элементного анализа, 1H , $^{13}C\{^1H\}$, ^{11}B и ^{19}F ЯМР, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и ЭСП. Кристаллическая и молекулярная структура промежуточного лакунарного комплекса железа(II) установлена методом РСА (Рис.1).

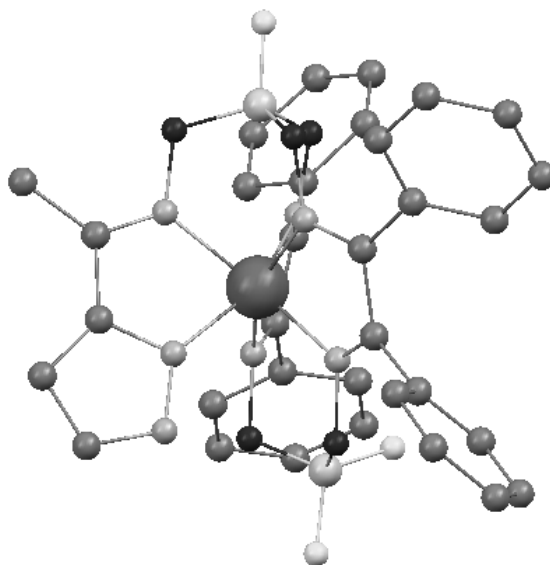


Рис.1. Молекулярная структура лакунарного комплекса $[\text{FeBd}_2(\text{HPzOx})(\text{BF}_2)(\text{BF})]\text{Cl}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-03-90907 и 12-03-90431).

[1] Y.Z. Voloshin et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 3400; *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2155; *Dalton Trans.* **2002**, 1193; 1203; **2012**, 746; 921; DOI:10.1039/C2DT12513G.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ СО СПЕЙСЕРИРОВАННЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Ницименко Г. А.

Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского.

silllva@mail.ru

Координационные соединения лантанидов с органическими лигандами являются перспективным классом люминофоров, отличительной чертой которых являются узкие (5-15 нм) полосы люминесценции, что обуславливает возможность применения их в телекоммуникационных устройствах, в качестве излучающих слоев при создании органических сэндвичевых структур электролюминесцентных устройств (ЭЛУ) и в качестве биозондов. Актуальным является поиск новых органических лигандов, пригодных для синтеза комплексных соединений 4-f металлов, которые можно использовать для создания люминесцентных материалов.

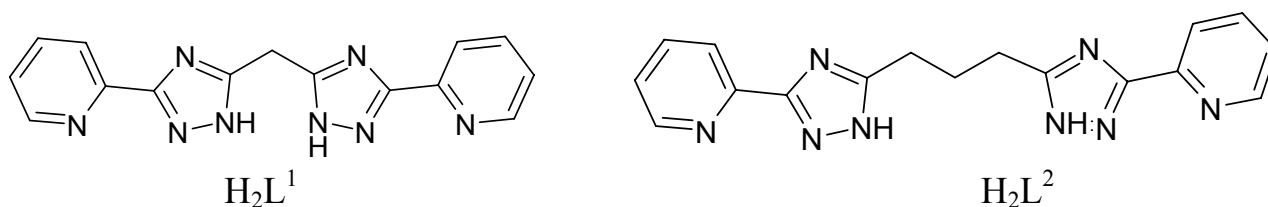


Рис. 1. Используемые лиганды.

В данной работе синтезирована и исследована серия гетеролигандных комплексов Ln(III) (Ln= Eu, Sm, Yb, Er, Nd) с дибензоилметанат-анионом (dbm⁻) в качестве основного лиганда и спейсерованными 5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазоломи (H_2L^n), представленными на рис. 1, в качестве дополнительного лиганда следующего состава: Eu(dbm)₂HL¹ (**1**), Sm(dbm)₂HL¹ (**2**), Nd(dbm)₂HL¹ (**3**), Yb(dbm)₂HL¹ (**4**), Er(dbm)₂HL¹ (**5**), Eu(dbm)₂HL² (**6**), Sm(dbm)₂HL² (**7**), Nd(dbm)₂HL² (**8**), Yb(dbm)₂HL² (**9**), Er(dbm)₂HL² (**10**).

Полученные комплексы изучены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и термогравиметрии. Исследованы спектры поглощения и люминесценции соединений.

Строение комплексов **3** и **6** установлено прямым рентгеноструктурным анализом на рис. 2. Координационная сфера центральных атомов образована атомами кислорода дибензоилметанат-анионов, и четырьмя атомами азота спейсированного триазола. Атом неодима в комплексе **3** дополнительно координирует молекулу этанола.

Спектры люминесценции комплексов 1-10 содержат переходы, характерные для Ln(III). Отличительной чертой спектров является расщепление полос некоторых переходов на несколько составляющих, что является следствием низкой симметрии комплексов. Интенсивность люминесценции дибензоилметанатов лантаноидов при введении 3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазолов в качестве дополнительных лигандов увеличивается в 2-29 раз.

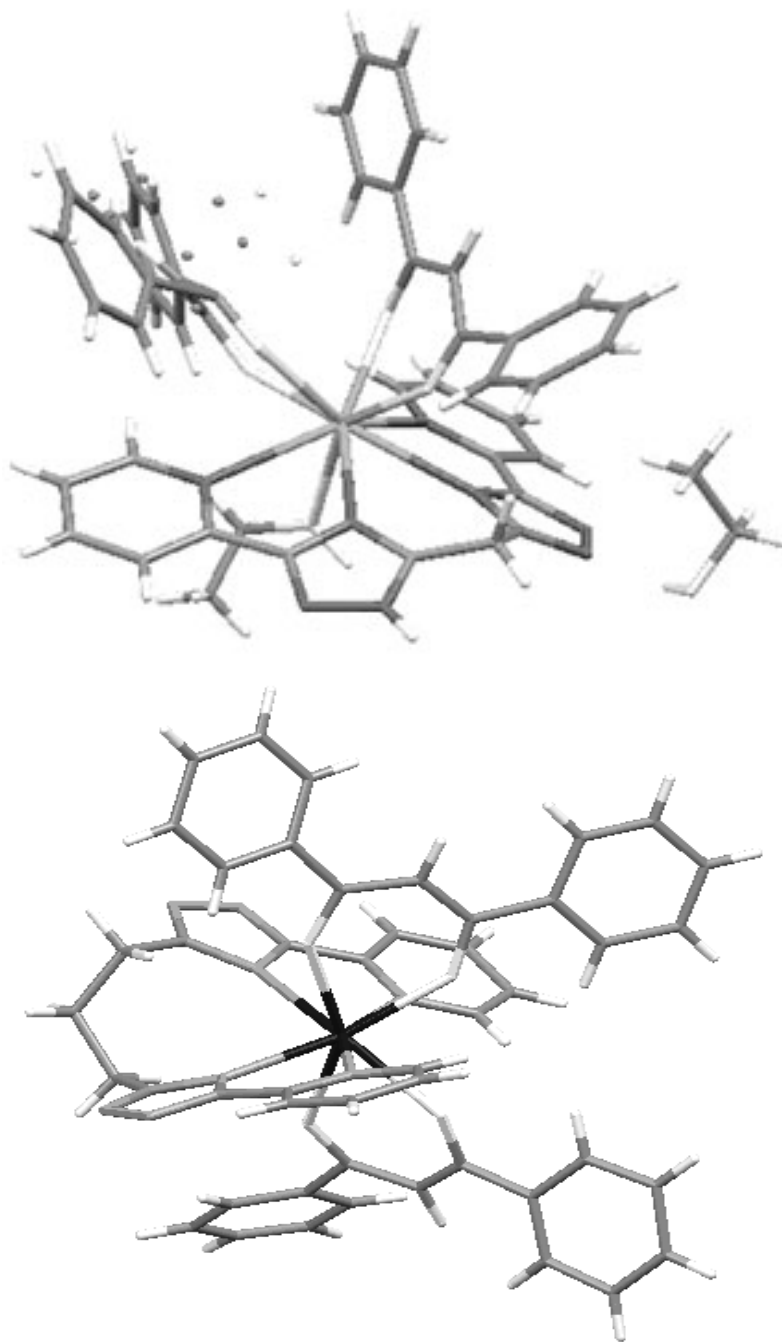


Рис. 2. Молекулярная структура комплексов **3**, **6**.

ПРЯМИЙ СИНТЕЗ РІЗНОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ M/V (M = Co, Mn) – ПОТЕНЦІЙНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЕННЯ

Павлюк М. В., Маханькова В. Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
pavlyukmasha@mail.ru

На сьогодні відомо, що гетерометалічні системи на основі кобальту та мангану широко застосовуються як каталізatori у системах штучного фотосинтезу, ідея якого полягає у наслідуванні процесів фотосинтезу, що відбуваються у зелених рослинах. Кінцевою метою є одержання супрамолекулярної системи, яка б при опроміненні сонячним світлом розкладала воду на O_2 та H_2 . Синтез таких біметалічних систем у більшості випадків є складним та багатостадійним процесом, який до того ж не завжди гарантує досягнення необхідного результату.

В даній роботі було запропоновано метод отримання гетерометалічних комплексів, оснований на використанні окисного розчинення порошків металів при вільному доступі кисню повітря у присутності оксиду ванадію(V) у водних розчинах лігандів.

Досліджувалася взаємодія в системах $M^0 - V_2O_5 - L - NH_4CH_3COO - H_2O$ (M = Co, Mn; L = гліцин, β -аланін). З реакційної суміші одержано сполуки $(NH_4)_2[Co(H_2O)_6]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (**1**), $(H_3O)_2[Co(H_2O)_5(\beta\text{-HAla})]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$ (**2**) та $(H_3O)_2[Mn(\beta\text{-HAla})(H_2O)_5]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 2H_2O$ (**3**), будову яких встановлено методом РСтА. Продукт **1** є кінетичним і кристалізується з утвореного розчину протягом однієї доби (Рис. 1). А при стоянні даного розчину протягом кількох днів розчин змінює забарвлення з зеленого на жовтий і з нього випадають жовто-оранжеві кристали термодинамічного продукту (**2**), до складу якого входять амінокислоти.

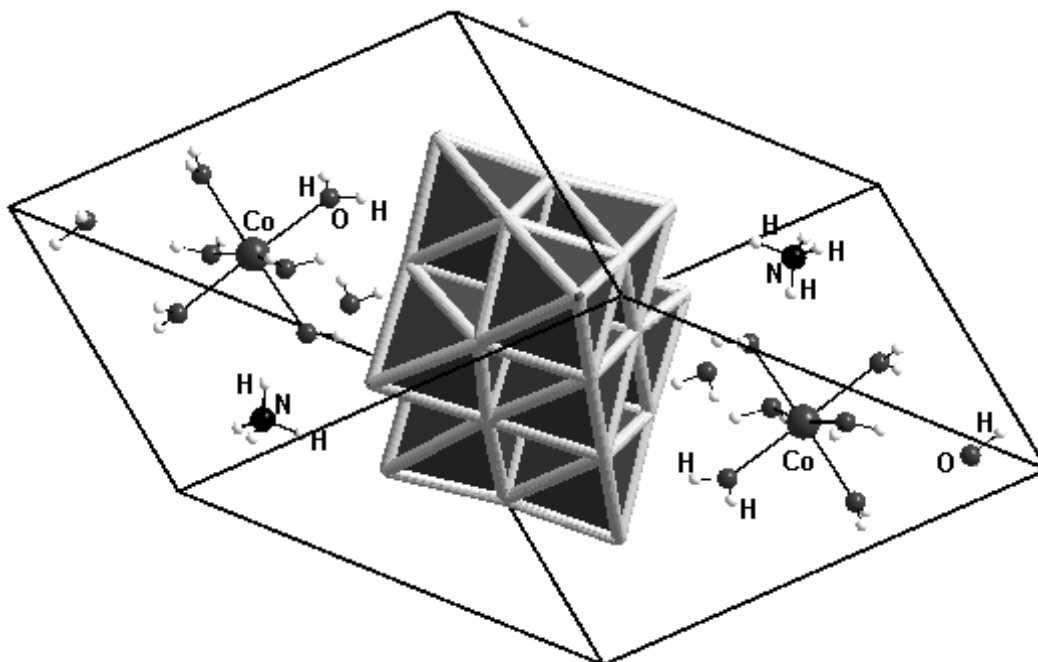


Рис. 1. Будова сполуки $(NH_4)_2[Co(H_2O)_6]_2[V_{10}O_{28}] \cdot 4H_2O$ (**1**).

Потрібно зазначити, що для сполуки **1** введені до реакційної суміші амінокислоти не входять до складу одержаного продукту, але їх присутність значно прискорює розчинення металічного кобальту, що відбувалося в даній системі протягом 1 год. при температурі 80–90°C.

Комплексна сполука **1** має катіон-аніонну будову. Координаційним поліедром кобальту(II) є октаедр, утворений шістьма молекулами води. Аніоном у сполуці виступає декаванадат аніон $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

Сполуки **2** та **3** мають подібну катіон-аніонну будову (Рис. 2). П'ять координаційних місць навколо M(II) (M = Co, Mn) займають атоми оксигену молекул води, а шосту – атом оксигену монодентатно координованої амінокислоти у цвіттер-іонній формі.

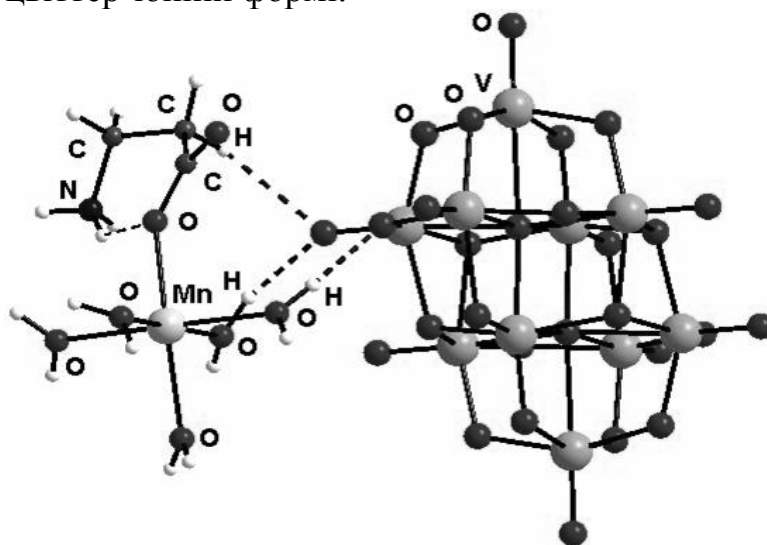
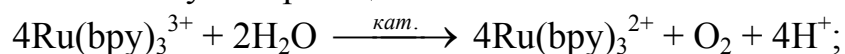


Рис. 2. Фрагмент будови комплексу **3**.

Запропонований підхід до одержання різнометалічних M/V сполук суттєво спрощує синтетичну процедуру у порівнянні з такою для гідротермального синтезу, як найбільш широковживаного методу отримання подібних комплексів.

В роботі представлені результати дослідження сполук **1–3** методами ІЧ спектроскопії та циклічної вольтамперометрії. Склад летких продуктів термічного розкладу комплексів досліджено методом ТПД МС. Сполука **2** при 400°C розкладається з утворенням відповідних оксидів кобальту та ванадію. Дослідження отриманих комплексів у реакції окиснення води до O_2 було проведено на основі наступної реакції:



Виділення кисню в системі вимірювалось за допомогою стандартного поляризаційного електроду Кларка.

ТЕРМОСТОЙКИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ФАСАДНОЙ КЕРАМИКИ С ТЕРМООБРАБОТКОЙ ПО СКОРОСТНОМУ РЕЖИМУ ОБЖИГА

*Пестова А. В., Панченко А. В., Путах О. Я., Чиркина И. А., Лисачук Г. В.,
Чиркина М. А., Путах Я. Н.*

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
okatiip@rambler.ru

На сегодняшний день основными технологическими свойствами для фасадной керамической плитки является термостойкость и морозоустойчивость. Поэтому для разработки покрытий по керамике были использованы расчетные методы составов покрытий с заданными свойствами, которые позволяют разработать составы глазурей за небольшой промежуток времени.

Необходимым требованием для получения глазури с высокими заданными свойствами, получаемой при обжиге изделий в роликовых печах при скоростных режимах обжига, является ее легкоплавкость и довольно низкий термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР).

Так же нужно учитывать следующие свойства: низкие значения поверхностного натяжения и модуля упругости для обеспечения повышения термостойкости и растекания глазури по поверхности керамического изделия. Так как температурный коэффициент линейного расширения керамической утильной плитки, изготавливаемой на ПАО «Харьковский плиточный завод», составляет $6,4 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, то для исключения появления дефектов значения ТКЛР глазури варьировали в пределах $6,1 \div 6,2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

С учетом необходимых требований, предъявляемых к глазурям, для исследования были выбраны глазури следующих химических составов (масс. %): $\text{SiO}_2 = 51 \div 55$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8 \div 10$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 20 \div 24$, $\text{CaO} = 3 \div 5$, $\text{MgO} = 4 \div 6$, $\text{Na}_2\text{O} = 5 \div 7$, $\text{SrO} = 3 \div 5$.

Варка фритты проводилась на протяжении 3,5 часов при максимальной температуре 1350 °С. Влажность глазурного шликера после совместного мокрого помола компонентов составляла 37 ÷ 40 %. Обжиг фасадной плитки производился в силитовой печи при максимальной температуре 950 °С с выдержкой 7 минут. Продолжительность политого обжига 45 минут. Полученные изделия характеризуются следующими свойствами: ТКЛР = $6,2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, термостойкость 200 °С, морозостойкость – более 50 циклов, интервал плавкости составляет 150 °С, блеск – 37 ÷ 40 %.

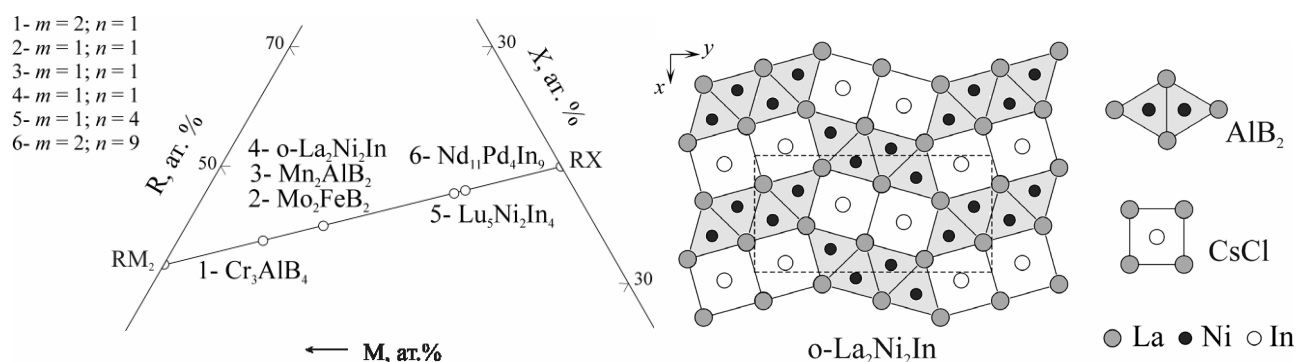
[1] Глобін О.Ю., Пітак О.Я., Лісачук Г.В., Пітак Я.М., Пермяков Ю.В. «Фритовані зносостійкі поливи для фаянсових керамічних плиток швидкісного режиму випалу» // Тез. докл. Межд. научно-техн. конф. «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» X: Каравела, 2010г.

НОВІ ПРЕДСТАВНИКИ ГОМОЛОГІЧНОЇ СЕРІЇ $R_{m+n}M_{2n}X_m$

Пустовойченко М., Дзевенко М., Тиванчук Ю., Каличак Я.
 Львівський національний університет імені Івана Франка
pustovoychenko.mykola@gmail.com

Останніми роками інтенсивно досліджують взаємодію компонентів у потрійних системах рідкісноземельний метал–перехідний метал–індій. У цих системах виявлено існування понад 750 тернарних індидів, деякі з яких мають унікальні властивості.

За вмісту рідкісноземельного металу 33,3–50 ат. % існує низка сполук, кристалічні структури яких утворюють гомологічний ряд, заснований на типах AlB_2 (просторова група (ПГ) $P6/mmm$) та $CsCl$ (ПГ $Pm-3m$). До цього ряду належать структури: $Nd_{11}Pd_4In_9$ (ПГ $Cmmm$), $Lu_5Ni_2In_4$ (ПГ $Pbam$), Mo_2FeB_2 (ПГ $P4/mbm$), Mn_2AlB_2 (ПГ $Cmmm$), Cr_3AlB_4 (ПГ $Pmmm$), $o-La_2Ni_2In$ (ПГ $Pbam$). На концентраційному трикутнику ці структурні типи розташовані на прямій, яка сполучає бінарні склади RM_2 типу AlB_2 та RX типу $CsCl$, тобто кожен з них можна розглядати як укладання певної кількості фрагментів простіших структур.



Гомологічна серія $R_{m+n}M_{2n}X_m$ та укладка фрагментів у структурі $o-La_2Ni_2In$

Нами синтезовано нову ромбічну модифікацію індиду La_2Ni_2In та ряд ізоструктурних сполук $R_{11}Ni_4In_9$ (структурний тип $Nd_{11}Pd_4In_9$), де $R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$. Кристалічну структуру $o-La_2Ni_2In$ вивчено рентгеноструктурним методом монокристала (ПГ $Pbam$, $a = 7,5840(9)$, $b = 15,489(1)$, $c = 3,9154(4)$ Å, $R_F = 0,0645$), а параметри атомів у структурах сполук $R_{11}Ni_4In_9$ уточнено методом порошку (ПГ $Cmmm$, $a = 15,0173(9)$, $b = 22,515(2)$, $c = 3,8381(1)$ Å, $R_p = 0,0520$ для $La_{11}Ni_4In_9$).

У структурі сполуки $o-La_2Ni_2In$ $m = n = 4$ (див. рисунок), зрощення фрагментів $LaIn$ і $LaNi_2$ відбувається інакше, ніж у структурі La_2Ni_2In ($m = n = 2$, структура типу Mo_2FeB_2): пари тетрагональних призм $[LaIn_8]$ сполучені гранями і оточені парами гексагональних фрагментів $[LaNi_6]$, тоді як у тетрагональній модифікації La_2Ni_2In одинарні фрагменти сполучені ребрами.

СТРУКТУРА α -МОДИФИКАЦИИ БЕЗВОДНЫХ ОКСАЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

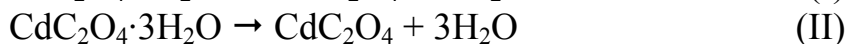
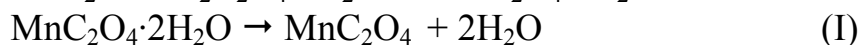
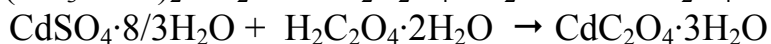
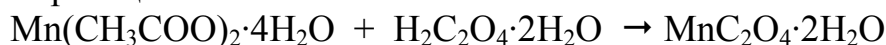
Пузан А. Н., Баумер В. Н.

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

Оксалаты переходных металлов могут быть использованы для получения оксидных материалов, которые находят широкое применение в технике, например, для изготовления миниатюрных источников питания и других целей. Некоторые из этих оксалатов, в частности, оксалат марганца (как двухводный, так и безводный) являются продуктом малотоннажной химии, и есть в каталогах ведущих химических фирм. В исследовании, проведенном нами ранее [1], было найдено, что безводный оксалат марганца образуется в процессе термолиза дигидрата оксалата марганца, полученного осаждением из водных растворов ацетата марганца и щавелевой кислоты, хотя определить его строение тогда не удалось.

Структура безводных оксалатов переходных металлов вызывает интерес тем, что среди них имеются несколько модификаций, отличающихся как структурными типами, так и значениями плотности, наличием разупорядоченности и т.п. Известно о существовании так называемой α -модификации, примеров которой в литературе нет, β -модификации, структура которой описана для оксалатов цинка и кадмия, а также о разупорядоченной модификации оксалата меди, структура которой также не описана. Поскольку структура безводного оксалата марганца неизвестна, то, в продолжение ранее выполненной нами работы, она и явилась предметом настоящего исследования. Что касается оксалата кадмия, то он явился предметом данного исследования, поскольку оказалось, что полученный нами безводный оксалат кадмия не соответствует описанной в литературе структуре [2].

Соли получали химическим осаждением из водных растворов в соответствии с реакциями:



Дериватографическое исследование полученных гидратов при нагреве до 600° показало, что оба оксалата на кривой потери массы выявляют ступеньку, соответствующую существованию безводной соли: для (I) это интервал температур 210–240°С, для (II) – 140–260°С. Поэтому безводные соли для рентгенографирования получали прогревом гидратов до температуры 210°С для (I) и 180°С для (II) и выдерживанием при этой температуре на протяжении 15 минут. Рентгенограммы получены в медном излучении с графитовым монохроматором на порошковом дифрактометре Siemens D500. Индицирование рентгенограмм, выполненное по программам ITO и TREOR-90, показало, что оба образца характеризуются сходными параметрами решетки и принадлежат к

ромбической сингонии, пространственная группа однозначно по погасаниям не определяется. Расшифровку структуры по порошковым данным с использованием программы FOX удалось провести только в рамках пространственной группы $Pmn2_1$, и она показала, что оба оксалата являются изоструктурными (рис.1).

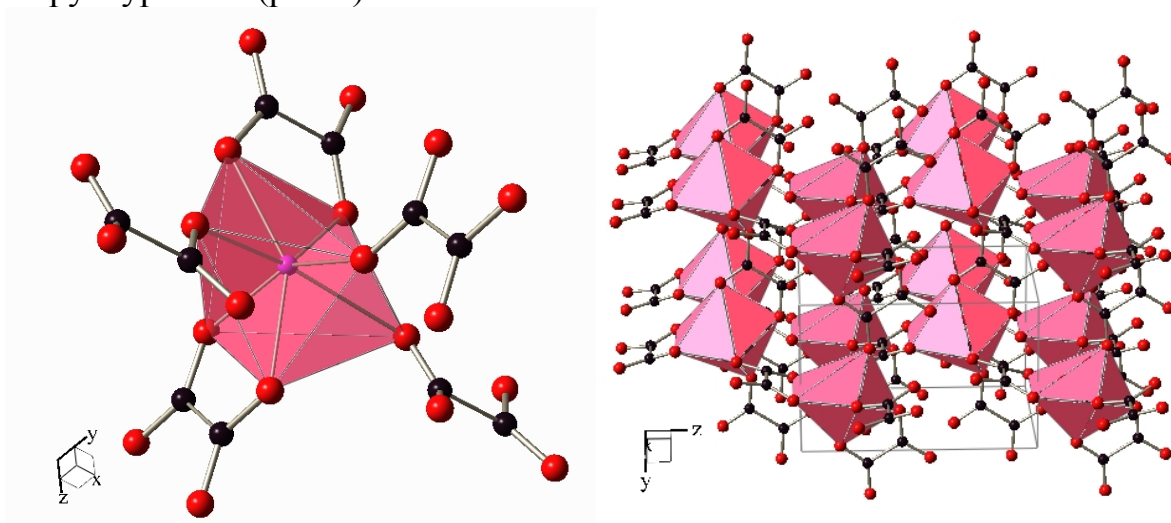


Рис.1. Структура α -модификации безводных оксалатов марганца и кадмия.

Катионы в структуре находятся в частном положении и окружены семью атомами кислорода, принадлежащих пяти оксалат-ионам. При этом некоторые атомы кислорода не входят в координационную сферу катионов, и, в целом, структура этой фазы довольно рыхлая и содержит много пустот, что поясняет значительные различия в плотности, известных из литературы для α - и β -модификаций. Найденное нами несоответствие структуры безводного оксалата кадмия литературным данным можно пояснить различными способами получения этого вещества, поскольку описанная структура CdC_2O_4 получена охлаждением расплава, и в этих условиях, видимо, образуется более плотно упакованная структура, соответствующая β -модификации. Поэтому можно утверждать, что безводный оксалат кадмия может существовать в двух модификациях.

Таким образом, в данной работе определена структура α -модификации безводных оксалатов марганца и кадмия, которая является заметно менее плотноупакованной по сравнению с β -модификацией, и, как представляется, может существовать и для других переходных металлов.

[1] А.Н.Пузан, В.Н.Баумер. Тези доп. III Всеукраїнської наук. конф. студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2011», 18-21.04.2011, стор.26.

[2] E. Jeanneau, N. Audebrand, D. Louer. Acta Crystallographica C (2000), 57, 1012-1013.

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЦИС-ТЕТРАХЛОРО-ДИ- μ -КАРБОКСИЛАТУ ДИРЕНІЮ З ФЕРУЛОВОЮ КИСЛОТОЮ

Роман А. О.

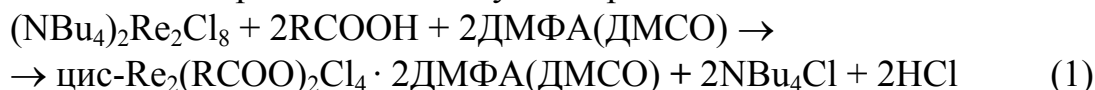
ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет

Angelina1111@mail.ru

Ферулова кислота належить до похідних гідроксикоричної кислоти, є сильним антиоксидантом, має виражену антибактеріальну дію та багато інших корисних властивостей.

Для отримання комплексних сполук цис-тетрахлороди- μ -карбоксилату диренію(III) з феруловою кислотою нами було обрано у якості розчинника ацетонітрил з додаванням ДМСО чи ДМФА за температури 90°C протягом 6 годин.

Утворення цис-тетрахлороди- μ -карбоксилата диренію(III) з феруловою кислотою можемо представити наступною реакцією:



де R – залишок ферулової кислоти.

Методами елементного аналізу, ЕСП та ІЧ – спектроскопії підтверджено склад та будову одержаних сполук. Встановлено, що одержані комплекси не розкладаються до температури 135°C.

Для отриманого $\text{Re}_2(\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCO}_2)_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ можна запропонувати наступну графічну формулу:

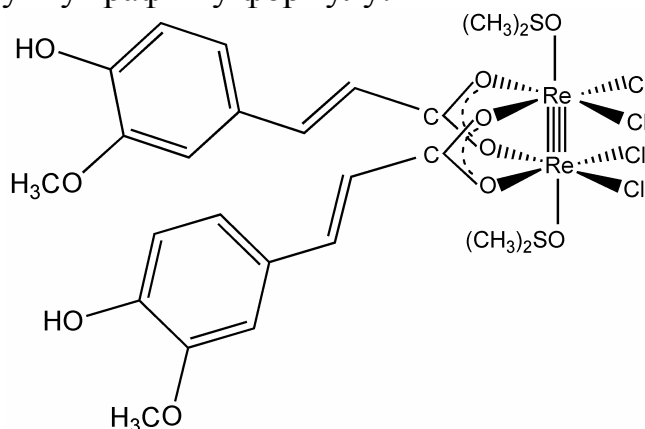


Рис. 1. Будова $\text{Re}_2(\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCO}_2)_2\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА ВОЛЬФРАМВМІСНИХ ОКСИДНИХ ШАРІВ НА ТИТАНІ

Савенко Н. В., Штефан В. В., Шевякин С. В.

Національний Технічний Університет
«Харківський Політехнічний Інститут»

snatachka@mail.ru

Титан, і його сплави, відрізняються багатьма корисними технологічними й експлуатаційними якостями в порівнянні з іншими конструкційними матеріалами та займають особливе місце серед цих матеріалів [1].

У зв'язку з екологічною небезпекою хроматів їх використання для одержання захисних конверсійних покриттів (КП) на вентиляльних металах зокрема титані, алюмінії та їх сплавах, останнім часом обмежена, не дивлячись на те, що «хроматний» спосіб дозволяє отримати КП не лише з хорошими декоративними, а й протикорозійними властивостями. Менш токсичні вольфрамати давно відомі як альтернатива хроматним інгібіторам корозії в багатьох областях застосування, в тому числі і в конвертуючих складах (КС). Зазвичай для цього використовували кислі розчини вольфраматів, що містять активатор – фториди і добавки інших інгібіторів корозії. Можливість створення лужних КС на основі вольфраматів практично не вивчалася.

Дана робота складається з двох частин. В першій частині розглядається дослідження конверсійних покривів одержаних у вольфрамвмісних лужових розчинах. Друга частина присвячена дослідженню оксидних шарів одержаних методом мікродугового оксидування.

Анодні поляризаційні залежності реєструються за допомогою потенціостата ПП-50-1.1 в пірофосфатному розчині. Вимірювання проводиться в трьохелектродній електрохімічній комірці. Робочий електродом – титан марки ОТ4 з площею поверхні 1 см^2 , допоміжний електрод – Pt, електрод порівняння – хлорсрібний. Дослідження проводиться в 1М пірофосфаті калію без вольфрамату натрію (фоновий розчин) і з додаванням 0,005М вольфрамату натрію.

З отриманих анодних поляризаційних залежностей у 1М розчині пірофосфату калію спостерігається розчинення сплаву титану. В присутності вольфрамату натрію при зміщенні потенціалу в анодну сторону спочатку відбувається розчинення сплаву, а при досягненні потенціалу початку пасивації розчинення різко знижується і потім йде зона пасивності, в якій спостерігається мінімальний струм розчинення. Це в свою чергу свідчить про те, що сплав титану в присутності вольфрамат іонів розчиняється менше ніж без них.

Хімічний склад покриттів, сформованих даним методом, визначають природа металу-основи, параметри процесу та компонентів електроліту. Можливість варіювання хімічного складу анодних шарів на вентиляльних металах та сплавах розширює області їх функціонального застосування.

З метою розширення галузі практичної реалізації металів і сплавів використовують мікродугового оксидування (МДО).

Процес мікродугового оксидування ведеться, в більшості випадків, в слабколужних електролітах при подачі постійного струму. Перед нанесенням покриття не потрібно попередньої підготовки поверхні. Особливістю процесу є те, що використовується енергія від електричних мікророзрядів, які хаотично пересуваються по оброблюваній поверхні.

На теперішній час МДО є одним із найбільш перспективних і затребуваних способів нанесення оксидних шарів, тому що дозволяє наносити надміцні покриття з унікальними характеристиками.

В другій частині роботи анодні плівки формують в лужному розчині, до складу якого вводили домішки речовин – солі вольфраму з перспективою отримання МДО-покривів, які, крім оксиду титану, містять сполуки даного металу.

З наведених електролітів методом МДО отримуються зразки, на поверхні яких в усіх випадках спостерігають порувану оксидну плівку світло-сірого кольору з чорними склоподібними вкрапленнями, що дозволяє припустити утворення на поверхні зразків титан оксиду (IV). Це припущення підтверджується літературними даними, згідно яких, у доіскровій області в фосфатовмісних електролітах на титані утворюється TiO_2 модифікації рутилу.

Елементний аналіз зразків МДО-покривів, отриманих з електролітів свідчить про наявність сполук вольфраму у складі оксидної наноструктурованої плівки.

Корозійні випробування проводять у розчині складу 10% NaOH, 3% NaCl. Робоча площа електродів становила 1см^2 видимої поверхні. Корозійні випробування проводять методом імпедансної спектроскопії [2], допоміжний електрод нержавіюча сталь з значно більшою площею поверхні.

Годографи імпедансу титанового електроду з МДО покриттям у лужному розчині являють собою чіткі напівокружності. Дві напівокружності свідчать про складний механізм корозії поверхні зразку та перешкоджання корозії продуктами реакції.

З підвищенням концентрації вольфрамату, у електролітах формовки, підвищується опір переносу заряду, який співпадає з поляризаційним опором.

В результаті випробувань було з'ясовано, що з підвищенням концентрації вольфрамату, в електроліті формовки, корозійна стійкість МДО покриття підвищується. Раніше було з'ясовано, що при підвищенні співвідношення вольфрамату до пірофосфату, у електроліті формовки МДО покриття, вміст вольфраму у покритті збільшується.

Підводячи підсумки можна стверджувати, що додавання в лужний розчин вольфрамату натрію навіть у незначних концентраціях може збільшувати корозійну стійкість сплавів титану.

[1] Цвиккер У. Титан и его сплавы М.: Металлургия.- 1979.- 205 с.

[2] Стойнов З. Б. Электрохимический импеданс / [З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Саврва-Стойнова, В. В. Елкин]. – М. :Наука, 1991. – 336 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СПІВВІДНОШЕННЯ КОМПОНЕНТІВ НА ЧАС ПРОТІКАННЯ РЕАКЦІЙ ПРИ СИНТЕЗІ ГЛІФТАЛЕВОГО ОЛІГОМЕРУ

Сидоренко Д. В., Каратєєв А. М., Гуріна Г. І.

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
gigurina@ukr.net

Проведена порівняльна характеристика методів розрахунків параметрів синтезу, складу та корегування рецептур гліфталевих олігомерів та обрані методи для систем з нестехіометричним співвідношенням вихідних речовин.

Проаналізовано співвідношення компонентів гліфталевого олігомеру, що містить тунгову, лляну олії, гліцерин, фталевий ангідрид з метою визначення надлишку гідроксильних груп, ступеня завершеності реакції поліконденсації, кислотного числа в момент гелеутворення для прогнозування можливості зниження кількості олійних компонентів та скорочення часу синтезу алкідного олігомеру.

Встановлено, що збільшення частки естерної компоненти у складі олігомеру та зменшення жирності або вмісту олій з 49% до 47% при надлишку гідроксильних груп 31% приводить до зменшення теоретичних значень ступеня завершеності реакції поліконденсації з 1,062 до 1,052 та збільшення кислотного числа в момент гелеутворення з -7,76 мгКОН/г до -6,808 мгКОН/г. Значення ступеня завершеності реакції поліконденсації більші одиниці та кислотного числа в момент гелеутворення менші нуля свідчать про можливість проведення синтезу олігомеру без гелеутворення. Зменшення жирності олігомеру приводить до зменшення концентрації монофункціональних компонентів та скорочення часу синтезу олігомеру.

Гліфталевий алкідний олігомер з в'язкістю 78 с за ВЗ-246 та кислотним числом 10 мгКОН/г у вигляді 40% розчину в ксилолі був застосований для одержання покриттів. Визначені властивості покриттів: твердість за маятниковим приладом – 0,3 ум. од., еластичність – 1 мм, адгезія – 1 бал.

З метою покращення фізико-механічних властивостей покриттів до складу алкідного олігомеру було введено 1-5% аеросилу. Диспергування діоксиду кремнію проводилося на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2Т при частоті 22 кГц. Одержані покриття при товщині 18-23 мкм характеризувалися покращеними значеннями твердості порівняно з покриттями на основі чистого алкідного олігомеру.

Досліджені температурні залежності твердості покриттів та встановлено зменшення твердості покриттів на основі чистого олігомера та олігомера з наповнювачем при нагріванні з 20 до 100 °С.

Знайдено, що при введенні до складу покриттів аеросилу відбувається збільшення температури максимальної втрати твердості покриттів порівняно з покриттями на основі чистого олігомеру (табл.1). Покриття з аеросилом

характеризувалися більшими значеннями твердості при високих температурах ніж покриття на основі чистого олігомера з твердістю при 60 °С 0,11 ум. од.

Табл.1. Твердість покриттів з різним вмістом аеросилу

Вміст аеросилу, %	1	2	3	4	5
Твердість за МЕ-3, ум. од. при 20 °С	0,48	0,52	0,42	0,4	0,35
Твердість за МЕ-3, ум. од. при 60 °С	0,13	0,18	0,16	0,16	0,12

Оптимальною концентрацією аеросилу була концентрація 2%, що забезпечувала збільшення температури втрати твердості покриттів на 20 °С. Подібна зміна твердості може свідчити про збільшення теплостійкості наповнених аеросилом покриттів на основі гліфталевого олігомеру.

СИНТЕЗ СЛАБООГЛОМЕРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ КИСЛОРОД И ПРОТОН ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Смага С. Р.^{1,2}, Солопан С. А.², Белоус А. Г.²

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины

² Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

seregasmaga@mail.ru

Топливные ячейки на основе протон и кислород проводящих керамических оксидных материалов вызывают значительный научно-технический интерес [1]. Использование топливных ячеек дает возможность получать непосредственно электрическую энергию из газообразного топлива за счет электрохимической реакции топлива с кислородом, избегая преобразования химической энергии топлива в тепловую и механическую энергию. Это позволяет значительно повысить эффективность преобразования газообразного топлива в электрическую энергию.

Основной преградой широкого применения топливных ячеек являются их высокие рабочие температуры (1000°C) [2]. При высоких температурах необходимо использовать дорогие сплавы, а также дорогие технологии для производства керамики, что значительно повышает их себестоимость. Кроме того высокие температуры увеличивают скорость реакций на границе раздела различных керамических элементов, что значительно влияет на продолжительность работы топливных ячеек.

Для снижения рабочей температуры топливных ячеек необходимо, чтоб твердотельный электролит характеризовался высокой ионной проводимостью в области средних температур (600-750°C) [3]. В то же время, материал электролита должен быть устойчивым как к восстановительной, так и окислительной среде, непроницаемым к реагирующим газам, иметь высокую ионную проводимость, быть химически и термически совместим с остальными деталями топливной ячейки (катод, анод и т.п.) в широком температурном интервале.

Одним из возможных путей решения проблем, которые возникают при создании топливных ячеек, является синтез слабоагломерированных наноразмерных кислород и протон проводящих керамических оксидных материалов. Использование слабоагломерированных наноразмерных частиц может позволить снизить температуру спекания керамики (ниже 1400°C), а также получить высокоплотную керамику с высоким уровнем ионной проводимости. В то же время получение необходимых наночастиц в водных растворах с узким распределением по размерам является сложной проблемой, так как в таких системах не удастся контролировать процессы зарождения, роста частиц и созревания осадков. Использование неводных растворителей может позволить контролировать процесс роста частиц, за счет образования комплексов металлов, которые в свою очередь будут изолированы друг от друга в органической матрице, что будет предотвращать их агломерацию.

Целью данной работы было синтезировать наноразмерные порошки: кислород проводящих материалов на основе ZrO_2 стабилизированного оксидами Y_2O_3 , CeO_2 и Sc_2O_3 , а также протон проводящих твердых растворов составов $Ba(Zr,Y)O_3$, $Ba(Zr,Zn)O_3$, $Ba(Ce,Y)O_3$, методом осаждения из неводных растворов. Изучить влияние условий синтеза на физико-химические свойства полученных соединений.

Синтез образцов проводили за методикой описанной в работе [4]. Изучение условий синтеза проводили используя, рентгенофазовый анализы и ИК спектроскопию. Уточнение параметров элементарной ячейки и координат атомов однофазного продукта проводили по методу Ритвельда. Определение размеров частиц проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEM-1230.

В результате проведенного эксперимента было получено серию твердых растворов кислород и протон проводящих материалов $((ZrO_2)_{0.8}(Y_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06} (ZrO_2)_{0.8}(Sc_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06} Ba(Zr_{0.8}Y_{0.2})O_3 Ba(Zr_{0.8}Zn_{0.2})O_3 Ba(Ce_{0.8}Y_{0.2})O_3)$. Проведенные рентгенофазовые и дифференциально-термические исследования показали, что твердые растворы на основе $(ZrO_2)_{0.8}(Y_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$, $(ZrO_2)_{0.8}(Sc_2O_3)_{0.07}(CeO_2)_{0.06}$ начинают образовываться при температуре $400^\circ C$, без образования промежуточных фаз, а при $600^\circ C$ являются полностью кристаллическими. При этом частицы характеризуются кубической структурой и являются наноразмерными с узким распределением по размерам.

Установлено что синтез протон проводящих материалов $Ba(Zr_{0.8}Y_{0.2})O_3$, $Ba(Zr_{0.8}Zn_{0.2})O_3$, $Ba(Ce_{0.8}Y_{0.2})O_3$ методом осаждения из неводных растворов проходит в одну стадию без образования промежуточных продуктов реакция, однако однофазными образцы становятся при более высокой температуре ($800^\circ C$) по сравнению с кислород проводящими материалами. Что связано с более сложной кристаллической структурой данных соединений, формирование которой требует более высоких температур термообработки. Полученные при $800^\circ C$ твердые растворы также являются кристаллическими, наноразмерными с узким распределением по размерам частиц.

- [1] J. Fergus, R. Hui, X. Li, D.P. Wilkinson, J. Zhang Solid oxide fuel cells: Materials properties and performance /by Taylor & Francis Group – 2009. – P.314.
- [2] Ralph J.M., Schoeler A.C., Krumpelt M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. //J. Materials Science 2001;36:1161-1172.
- [3] Білоус А.Г., В'юнов О.І., Солопан С.О., Коваленко Л.Л. Електролітні та електродні матеріали для низькотемпературних ($600^\circ C$) паливних елементів. // Фундаментальні проблеми водневої енергетики. / за ред. В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. -Київ, -Видавництво «КІМ», -2010 р., с.409-424.
- [4] D. Caruntu, Y. Remond, N. Hawn et al Reactivity of 3d transition metal cations in diethylene glycol solutions. Synthesis of transition metal ferrites with the structure of discrete nanoparticles complexed with long-chain carboxylate anions //Inorg. Chem. 2002, V.41, P.6137-6146.

ПРЯМИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОТЕТРАЯДЕРНИХ $\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}$ КОМПЛЕКСІВ КУБАНОВОГО ТИПУ

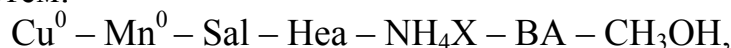
Стецюк О. М., Петрусенко С. Р.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

olegs1234@rambler.ru

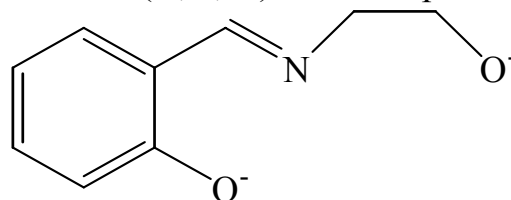
Останнім часом кубанові комплекси 3d-металів привертають значну увагу своїми оптичними, електричними, магнітними, каталітичними і біологічними властивостями.

Прямий синтез як альтернативний підхід показав широкі можливості для одержання гетерометалічних сполук різноманітного складу та будови [1]. Поєднання методології прямого синтезу, а саме застосування порошків металів як вихідних реагентів, з реакціями утворення *in situ* відповідного органічного ліганду, дозволило розробити простий (технологічно одностадійний) і ефективний спосіб одержання гетерометалічних кубанових $\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}$ комплексів із систем:



де Sal = саліциловий альдегід; Hea = моноетаноламін; BA = CaO, BaO; X = Br⁻, I⁻, NCS⁻, BF₄⁻.

В результаті конденсації саліцилового альдегіду та моноетаноламіну утворюється основа Шиффа – саліциліден-2-етаноламін, що виступає як хелатно-містковий тридентатно-(O,N,O) двічі депротонований ліганд (L²⁻):



В кристалічному стані було виділено чотири нові комплекси: $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{I}_3$ (1), $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NCS}$ (2), $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br}$ (3), $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_3]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4). Згідно з даними РСА всі сполуки мають подібну кристалічну будову і містять кубанові ядра $[\text{Cu}_3\text{MnO}_4]^+$ (рис. 1):

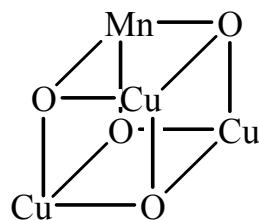


Рис. 1. Кубанове ядро $[\text{Cu}_3\text{MnO}_4]^+$

В роботі представлені результати ІЧ-спектрального, рентгенофазового аналізів та дослідження магнітних властивостей.

[1] Makhankova V. G. Global Journal of Inorg.Chem. – 2011. – V. 2. – P. 265-285.

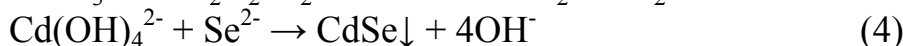
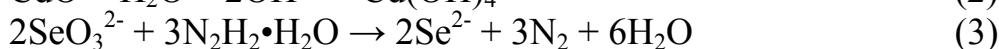
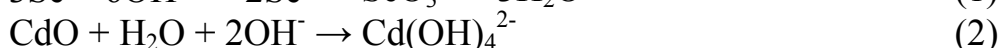
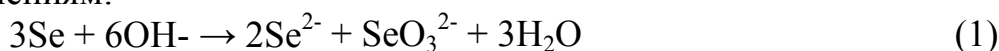
ПОЛУЧЕНИЕ CdSe В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Токарев В. В.¹, Софронов Д. С.²¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

tokarev_hnu@mail.ru

В последнее время наблюдается повышенный интерес к халькогенидам металлов в связи с разнообразными возможностями их применения во многих областях электроники, энергетики, технологии. Например, CdSe может найти применение в составе ИК-аппаратуры, в качестве материала для создания фотодетекторов, диодов, солнечных батарей и др. Основным препятствием для его широкого применения остается сложность получения шихты достаточной чистоты.

Цель данной работы — оптимизация условий получения порошков CdSe из щелочных растворов. В качестве исходных веществ использовали элементарный селен и оксид кадмия. Получение CdSe осуществляли в растворе NaOH (диапазон концентраций 4-9 моль/л) с использованием N₂H₄•H₂O в качестве восстановителя. Взаимодействие реагентов происходит согласно уравнениям:



Выход CdSe незначительно повышается с увеличением концентрации щелочи в растворе, количества восстановителя и длительности синтеза. Были найдены оптимальные условия синтеза (5М NaOH, 4-х кратный избыток N₂H₂•H₂O относительно стехиометрии, 4 часа кипячения), соответствующие выходу ~95% и наименьшему содержанию примесей.

Контроль состава полученных порошков проводили методом ИК-спектроскопии. Состав порошков, полученных в оптимальных условиях, был исследован методом АЭА ИСП, который показал низкое содержание микропримесей (Fe, Si, Mg и др.). С помощью рентгенофазового анализа было установлено наличие примесей Cd(OH)₂ и CdO. В результате отжига в вакууме при 700°C, согласно данным ИК-спектроскопии, эти примеси были удалены.

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ НАНОЧАСТОК (La,Sr)MnO₃ ОТРИМАНИХ З МІКРОЕМУЛЬСІЙ

Фатєєв Є. Д.¹, Солонан С. О.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

evge-fateev@yandex.ru

Синтези на основі мікроемульсій знаходять все більше використання у створенні наноматеріалів. Змінюючи компоненти, які входять до складу мікроемульсії можна задавати розмір і форму майбутнього наноматеріалу. На відмінно від складних і дорогих фізичних методів синтезу (плазмохімічний, імпульсне лазерне випаровування і т.п.) синтез на основі мікроемульсій не потребує додаткових затрат і простий у використанні. Продукт, який отримується даним методом є однофазним, з бажаною стехіометрією, вузькодисперсним і неагломерованим.

Серед різних оксидних феромагнітних матеріалів особливий інтерес представляють заміщені манганіти зі структуру перовськіту ($R_{1-x}M_x\text{MnO}_3$ де R – рідкоземельний елемент (La, Pr, Nd...), а M – йон лужноземельного металу) які характеризуються наявністю фазового переходу з феромагнітного в парамагнітний стан при температурах від 0 до 80°C. Крім того в цих матеріалах також проявляється ефект колосального магнітоопору, що робить їх цікавими для різних областей використання зокрема, для біомедичного застосування, розробки нового покоління пристроїв зчитування магнітного запису, магнітних сенсорів та створення метаматеріалів. Проте для практичного застосування цих матеріалів необхідно синтезувати нанорозмірні неагломеровані частки з розмірами 5-20 нм та контрольованими електромагнітними властивостями.

Одним із можливих шляхів одержання феромагнітних неагломерованих наночасток може бути синтез з обернених мікроемульсій, використання якого може дозволити забезпечувати контроль процесу росту часток, зниження температури синтезу однофазного продукту, а також буде запобігати агрегації утворених наночасток.

Метою даної роботи було дослідити можливість синтезу неагломерованих нанорозмірних часток (La,Sr)MnO₃ з обернених мікроемульсій, вивчити вплив умов синтезу (температура синтезу, різні поверхнево-активні речовини) на фізико-хімічні властивості синтезованих матеріалів.

Дослідження умов синтезу проводили, використовуючи диференційно-термічний, рентгенофазовий аналізи та ІЧ спектроскопію. Розрахунок параметрів елементарної комірки однофазного продукту проводили по методу Рітвельда. Визначення розмірів часток проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу JEM-1230. Магнітні вимірювання проводили на вібраційному магнітометрі.

Проведено синтез зразків (La,Sr)MnO₃ з розчинів обернених мікроемульсій за схемою представленою на рис. 1. В якості вихідних реагентів

під час синтезу, використовували водні розчини солей нітратів металів. Для створення обернених мікроемульсій використовували циклогексан, н-бутанол та поверхнево-активні речовини: цетилтриметиламоній бромід, тритон X-100. Використання різних типів поверхнево-активних речовин дозволило перевірити їх вплив на властивості синтезованих зразків.

В результаті проведених досліджень встановлено, що після змішування мікроемульсій на основі солей металів та осаджувача (розчину аміаку) і поступовому нагріванні одержаних розчинів до температури 80°C відбувається утворення суспензії. При центрифугуванні даної суспензії вдалося виділити порошок який виявився рентгеноаморфним, що було підтверджено проведеними дослідженнями.

Термообробка отриманих зразків в діапазоні температур 200-800°C показала, що вже при 600°C зразки є однофазними та мають кристалічну будову. Було розраховано параметри елементарної комірки всіх синтезованих зразків. Проведено дослідження мікроструктури отриманих часток та їх магнітних властивостей. Показано, що використовуючи різні поверхнево-активні речовини, при створенні мікроемульсій можна впливати на розмір синтезованих часток. Метод синтезу з обернених мікроемульсій дав можливість отримати наночастки з розмірами в діапазоні 20-30 нм в залежності від використаного ПАРу.

Проведені дослідження магнітних властивостей (табл. 1) вказують на малі значення коерцитивної сили досліджуваних наночасток, що дає можливість їх застосування для біомедичних цілей.

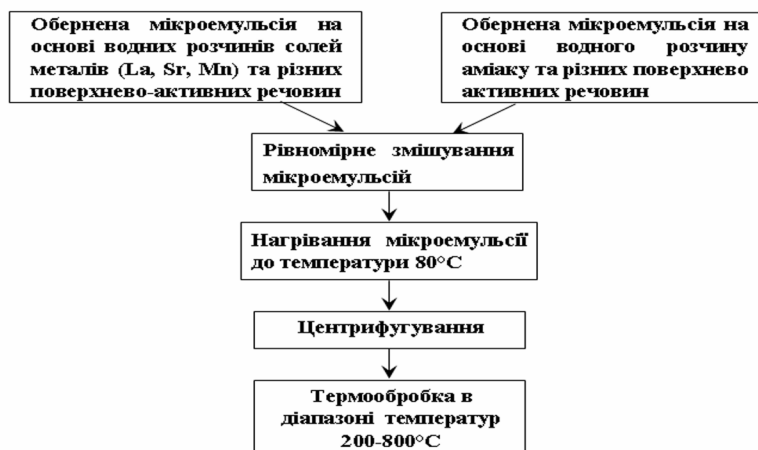


Рис. 1 Загальна схема синтезу зразків $(La,Sr)MnO_3$ з розчинів обернених мікроемульсій.

Склад продукту (використаний ПАР)	Коерцитивна сила, H, Oe		Намагніченість насичення M, emu/g		Температура блокування K
	300K	10K	300K	10K	
$La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ (СТАВ)	5,2	221,4	67.0	202.0	272
$La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ (Triton X-100)	4.7	153.8	17.5	77.7	292

АНАЛІЗ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ Tl-Pb-Te

Філеп М. Й., Сабов М. Ю., Малаховська-Росоха Т. О.
 ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
mfilep23@mail.ru

Бінарні телуриди важких металів є класичними термоелектричними матеріалами. Перспективними термоелектричними матеріалами є складні телуриди Талію, Стануму та Плюмбуму. Зокрема, тернарні телуриди, які кристалізуються у структурному типі Tl_5Te_3 та володіють високими термоелектричними показниками.

Фізико-хімічна взаємодія у потрійній системі Tl-Pb-Te досліджувалась неодноразово [1-4]. Так авторами [1] вказується на існування тернарної фази Tl_4PbTe_3 із конгруентним характером плавлення. У роботах [2-3] досліджено перерізи Tl_5Te_3 -PbTe, TlTe-PbTe, Tl_2Te_3 -PbTe, Tl-PbTe, PbTe-Pb_{0.5}Tl_{0.5} та Te-Pb_{0.5}Tl_{0.5} (рис.1.). Підтверджено конгруентний характер плавлення Tl_4PbTe_3 , водночас за результатами проведених досліджень зроблено висновок лише про квазібінарність перерізу PbTe-Tl₄PbTe₃.

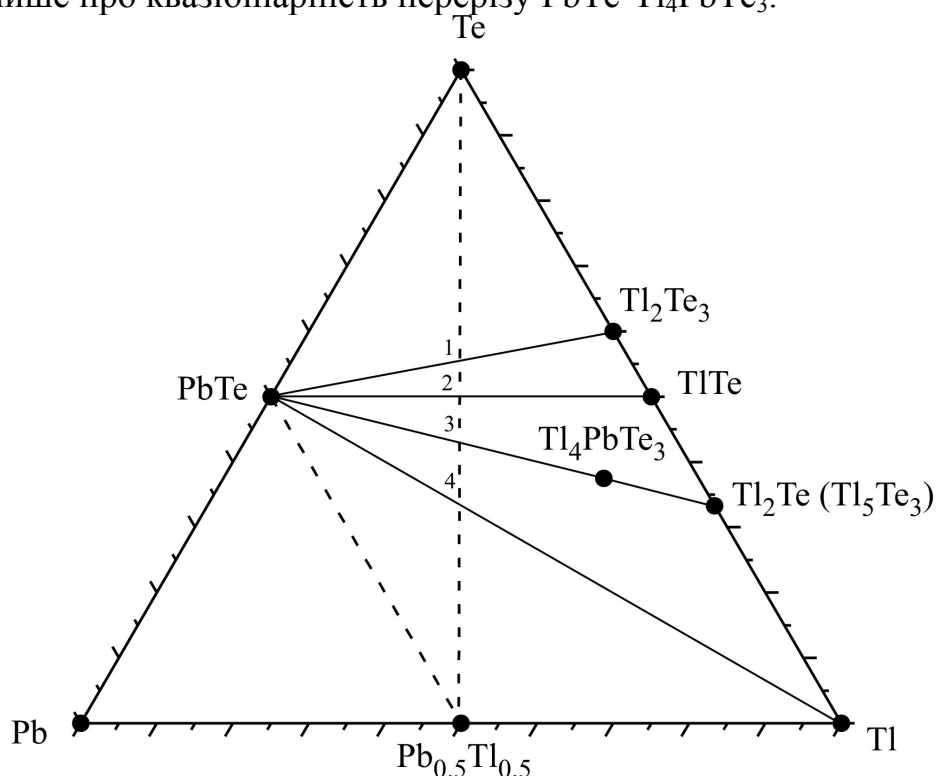


Рис. 1. Перерізи системи Tl-Pb-Te досліджені авторами [4]

З огляду на те, що у потрійній системі Tl-Pb-Te існує три сполуки з конгруентним характером плавлення (Tl_2Te , PbTe, Tl_4PbTe_4), то згідно загальноприйнятих правил триангуляції [5], кількість квазібінарних перерізів у широкому температурному інтервалі рівна 5 (рис.2). Останні дослідження також вказують на квазібінарність перерізу Tl_2Te -PbTe [6]. Отже, твердження авторів [2-4] про неквазібінарність досліджуваних перерізів суперечить правилам триангуляції.

Нами було здійснено аналіз результатів отриманих методами ДТА та РФА у роботах [1-4] на факт фазового складу та їх взаємоузгодженості. Виявилось, що у точках перетину перерізів 1-3 фазові склади не співпадають. Причиною цього може бути те, що зразки досліджуваних перерізів не були приведені до рівноважного стану.

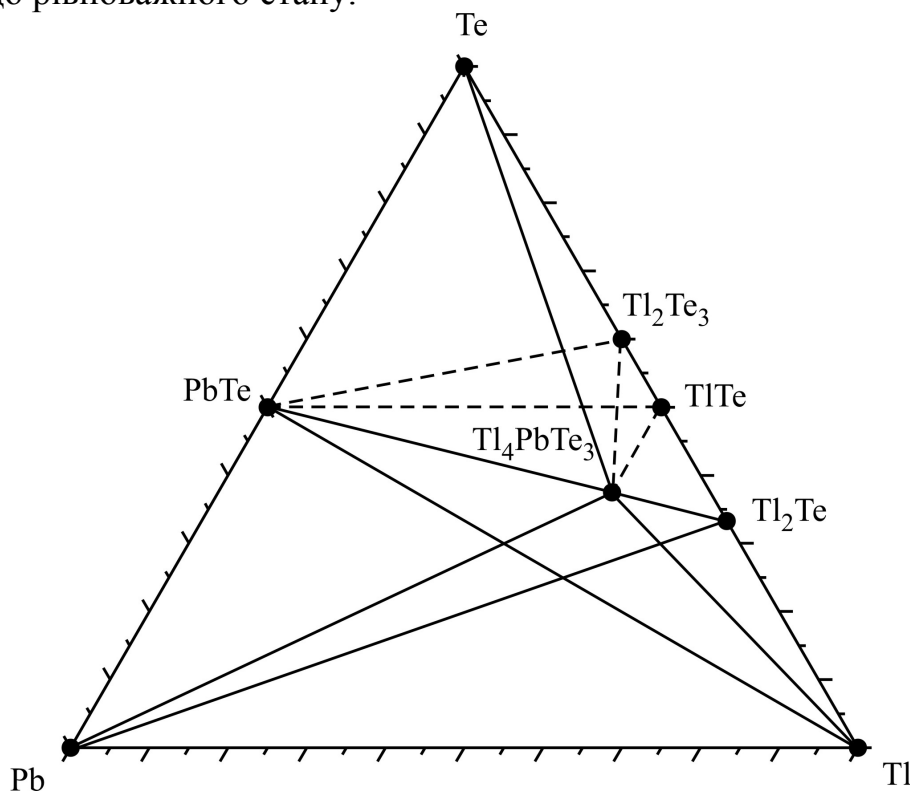


Рис.2. Можливі квазібінарні та частко квазібінарні перерізи системи Tl-Pb-Te

Тому нами розроблено план експериментального встановлення квазібінарності перерізів у потрійній системі Tl-Pb-Te. Відповідно до правил триангуляції необхідно дослідити фазовий склад зразків синтезований у точках перетину можливих квазібінарних перерізів [5].

- [1] Л.Г. Берг, З.М. Латыпов, Р.М. Четкин. Исследование системы PbTe–Tl₂Te // ДАН СССР. – 1969. – 185, №2. – С. 335-337.
- [2] Л.Г. Берг, З.М. Латыпов. Разрез PbTe–Tl в системе Tl-Pb-Te // Журнал неорган. матер. – 1970. – Т.6, №10. – С. 1804-1806.
- [3] Л.Г. Берг, З.М. Латыпов. Исследование системы PbTe–TlTe // Журнал неорган. матер. – 1979. – Т.15, №8. – С. 1356-1361.
- [4] Л.Г. Берг, З.М. Латыпов. Ликвидус тройной системы Pb–Tl–Te // Журнал неорган. матер. – 1977. – Т.13, №9. – С. 1596-1599.
- [5] Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак М.В., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги: Навчальний посібник.-Ужгород:ВАТ «Видавництво «Закарпаття», 2003.-212с.
- [6] Деякі особливості фізико-хімічної взаємодії у системі Tl₂Te–PbTe / Т.О. Малаховська, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш // Наук. вісник УжНУ Серія «Хімія». Вип.19. – 2008. – С.08-10.

ОТРИМАННЯ НАНОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ТИПУ К-Nb-O ТА ЛЕГУВАННЯ ЇХ СПОЛУКАМИ ФЕРУМУ

Черненко Л. В., Андрійко О. О.

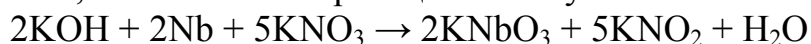
Національний технічний Університет України "КПІ"

lyudmylachernenko@gmail.com

Останнім часом особливо інтенсивно проводяться дослідження вже відомих та створюються нові мультифероїки, матеріали, що мають два і більше параметри порядку. Такі сполуки мають ферромагнетичні та ферроелектричні властивості і називаються сполуками подвійного призначення.

Системи типу К-Nb-O викликають до себе цікавість завдяки структурі перовскіту, що дозволяє проявляти сегнето- та антисегнетоелектричні властивості.

Для отримання нанодисперсного KNbO_3 використали метод синтезу оксиду в середовищі розплавлених нітратів із співвідношенням реагентів Nb : KOH : $\text{KNO}_3 = 1 : 1,2 : 10$. Основна реакція синтезу:



З метою отримання фази $\text{KNb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-z}$ в зразок чистого метаніобату калію додавали сіль заліза FeCl_3 . Провели серію дослідів для різних атомних співвідношень ($\text{Fe:Nb} = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$). Отримані зразки досліджувались методами ЕПР та РФА. (Рис.1)

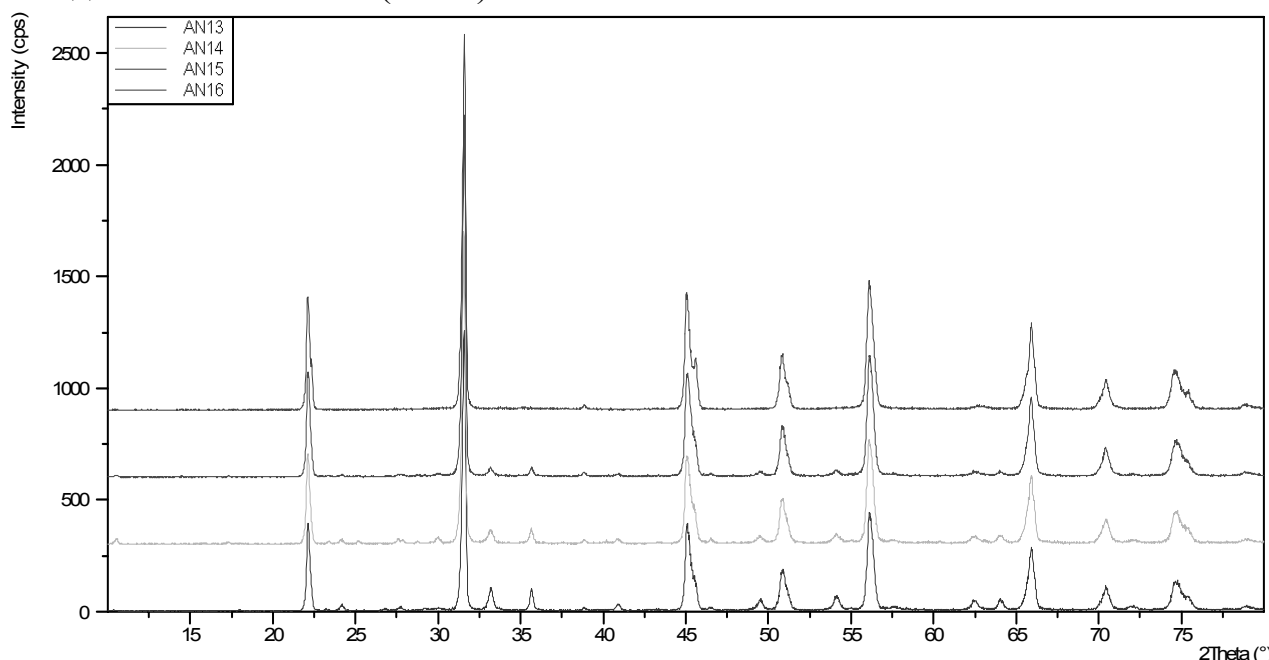


Рис.1 - Дифрактограма зразків ніобату калію, легуваних ферумом. (AN13 – $\text{Fe:Nb} = 0.8$; AN14 – $\text{Fe:Nb} = 0.6$; AN15 – $\text{Fe:Nb} = 0.4$; AN16 – $\text{Fe:Nb} = 0.2$).

З даних визначено, що отримані зразки мають ромбодричну сингонію, а атоми Fe лише до певної міри (близько 0,3 мол.%) впроваджуються в матрицю ніобату.

Подальше вивчення отриманих зразків та їх властивостей продовжується.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Черненко Т. С.

Национальный технический университет Украины

“Киевский политехнический институт”

chernenko-tanya@ukr.net

Отношение различных видов жидкого стекла к спиртам проявляется неодинаково. При смешивании равных количеств жидкого стекла и этилового спирта происходит выпадение объемистого коллоидного белого осадка, что должно указывать на нерастворимость щелочных силикатов в спиртах.

Жидким стеклом является водный раствор силикатов щелочных металлов - калия, натрия и лития. Условно различают растворимые стекла “нейтральные” и “щелочные” в зависимости от большего или меньшего содержания в них кремнезема.

“Щелочное” жидкое стекло от прибавления спирта выделяет слизистый осадок, “нейтральное” дает зернистый осадок. В первом случае спирт приобретает щелочную реакцию, во втором – сохраняется почти совершенно нейтральная реакция. Калиевое жидкое стекло коагулируется спиртом несколько труднее, чем натриевое.

Осадок, выделяемый спиртом из жидкого стекла, имеет точно такой же состав, как и силикат, находящийся в растворе. В жидкости же над осадком остаются различные примеси – неразложившиеся щелочные карбонаты, хлориды, сульфаты и сульфиды. Это отношение жидкого стекла к спирту позволяет легко очищать его от имеющихся в нем посторонних примесей.

По данным [1] можно говорить о том, что при обработке жидкого стекла этиловым спиртом часть щелочи переходит в спиртовую вытяжку, вследствие чего выделяющийся осадок обогащается кремнеземом. Если выделенный осадок промыть тем же спиртом, растворить в воде и затем снова произвести спиртовое осаждение, то можно получить осадки еще более обогащенные кремнеземом. Содержание в них кремнезема может быть доведено до 55% и даже более.

Сильно разбавленные силикатные растворы после спиртовой обработки образуют осадки, значительно отличающиеся по составу от исходных растворов. В них больше содержится воды, увеличивается содержание диоксида кремния и уменьшается содержание щелочей. Обогащенные спиртовой обработкой силикатные осадки с большим содержанием диоксида кремния растворяются в воде с трудом. Для растворения рекомендуется сперва смочить их очень небольшим количеством воды, дать поглотить некоторое количество водяных паров из воздуха и затем только растворять в соответствующем количестве воды [2].

При добавление спирта или ацетона к раствору метасиликата натрия будет происходить образование двух жидких слоев, причем силикат аккумулируется в нижнем слое. Вероятно, это является простой дегидратацией

силикатного раствора. Органический растворитель удаляет воду из силикатного раствора и вызывает расслоение вследствие эффекта высаливания ионов в нижнем слое. Ордуэй [3] изучал силикаты с другими соотношениями и сделал заключение, что органические растворители всегда ускоряют выделение жидкой или твердой фазы, содержащей более высокое отношение $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, чем исходный водный раствор силиката. Это показывает, что в то время как силикат выделяется из жидкого слоя, богатого органическим растворителем, гидроксид натрия растворяется в этом органическом слое и поэтому покидает богатую кремнеземом водную фазу.

Влияние спиртов на скорость гелеобразования в золях кремнезема было изучено Мунро и Пирсе в широкой области рН. Если система является кислой, то все спирты ведут себя, как замедлители, но если система щелочная, то только высшие многоатомные спирты, такие как глицерин, действуют аналогичным образом. Одноатомные спирты [4] являются не замедлителями, а ускорителями процесса гелеобразования при рН выше 7 или 8.

По Айлеру [3], при низком рН, примерно ниже 4,0, спирт и другие полярные растворители имеют тенденцию к стабилизации поликремневой кислоты благодаря образованию комплексов, связывающихся водородной связью. Выше этого рН, когда устойчивость золя зависит от заряда мицелл поликремневой кислоты, добавление органического растворителя понижает диэлектрическую постоянную растворяющей среды и повышает флокуляцию или желатинизацию.

[1] Григорьев, П. Н. Растворимое стекло: учеб. пособие / П. Н. Григорьев, М. А. Матвеев. – М. : Промстройиздат, 1956. – 434 с.

[2] Корнеев, В. И. Жидкое и растворимое стекло: учебник / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. – Санкт-Петербург: Стройиздат, СПб., 1996. – 216 с.

[3] Айлер, Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Р. К. Айлер; пер. с англ. А. Н. Бойковой. – М., 1959. – 288 с.

[4] Ластухін Ю. О. Органічна хімія: підручник / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів, 2000. – 864 с.

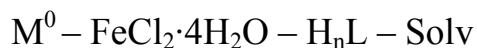
ПРЯМИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ ЗАЛІЗА З ОСНОВАМИ ШИФФА

Чигорін Е. М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
chigorin@univ.kiev.ua

Різнометалічні координаційні сполуки привертають все більшу увагу своїми магнітними, каталітичними та біологічними властивостями, а також можливістю використання для розробки поліфункціональних матеріалів, що можуть поєднувати зазначені властивості в одному матеріалі. Ферум входить до складу гемоглобіну, гемвісних ферментів, каталаз, пероксидаз, цитохромів – головних медіаторів ферментативних окисно-відновних та електронно-транспортних процесів і є одним з найважливіших біометалів. З іншого боку, комплекси феруму стали об'єктом підвищеної уваги після відкриття явища молекулярного магнетизму, яке в різнометалічних комплексах може підсилюватись за рахунок синергічного ефекту. Водночас, традиційні методи синтезу різнометалічних комплексів заліза, в більшості випадків, є багатостадійними і не завжди дають бажаний результат. Тому методи прямого синтезу координаційних сполук, під час яких утворення кінцевого продукту відбувається в одному реакторі без виділення проміжних продуктів, стають все більш перспективними для одержання різнометалічних комплексів.

Для синтезу гетерометалічних комплексів заліза була досліджена взаємодія в системах:



M^0 – металічні порошки Mn, Co, Cu; H_nL – основи Шиффа (рис. 1); Solv – ДМСО, ДМФА, CH_3OH ;

За розробленими методиками синтезовані чотириядерні $[Co_2Fe_2(L^8)_6] \cdot 4DMFA$, $[Co_2Fe_2(HL^{10})_2(L^{10})_2Cl_2] \cdot 7DMCO$, $[Cu_2Fe_2(H_2L^5)_2(HL^5)_2] \cdot 10DMCO$, $[Cu_2Fe_2(H_2L^6)_2(HL^6)_2] \cdot 2DMFA$, $[Cu_2Fe_2(H_2L^7)_2(HL^7)_2]$, шестиядерний $[Co_4Fe_2(L^2)_8] \cdot 4DMFA \cdot H_2O$, восьмиядерні $[Co_4Fe_4(HL^4)_2(L^4)_6Cl_2] \cdot 4DMCO \cdot 4H_2O$, $[Co_4Fe_4(H_2L^6)_2(HL^6)_6Cl_2]$, $[Co_4Fe_4(HL^7)_8(DMCO)_2] \cdot 18DMCO$, $[Fe_4(\mu_4-O)_4Mn_4(L^1)_8(DMFA)_4] \cdot DMFA$ та дванадцятиядерний $[Co_6Fe_6(HL^3)_2(L^3)_{10}Cl_2] \cdot 8DMFA$ комплекси, які охарактеризовані елементним аналізом, методами ІЧ-, високочастотної ЕПР- та месбауерівської спектроскопії, мас-спектрометрії та рентгеноструктурним аналізом. Встановлено, що одержані сполуки містять рідкісні $\{M_6(\mu-X)_9\}$, $\{M_8(\mu-X)_{14}\}$ та $\{M_{12}(\mu-X)_{22}\}$ молекулярно-структурні типи.

На прикладі комплексу $[Co_4Fe_2(L^2)_8] \cdot 4DMFA \cdot H_2O$, який одночасно проявляє антимикробні, люмінесцентні, антиферомагнітні властивості, каталізує розклад пероксиду водню, окиснення циклоалканів, фотохімічне окиснення води та модифікує поліуретани, показана придатність різнометалічних комплексів для розробки поліфункціональних матеріалів.

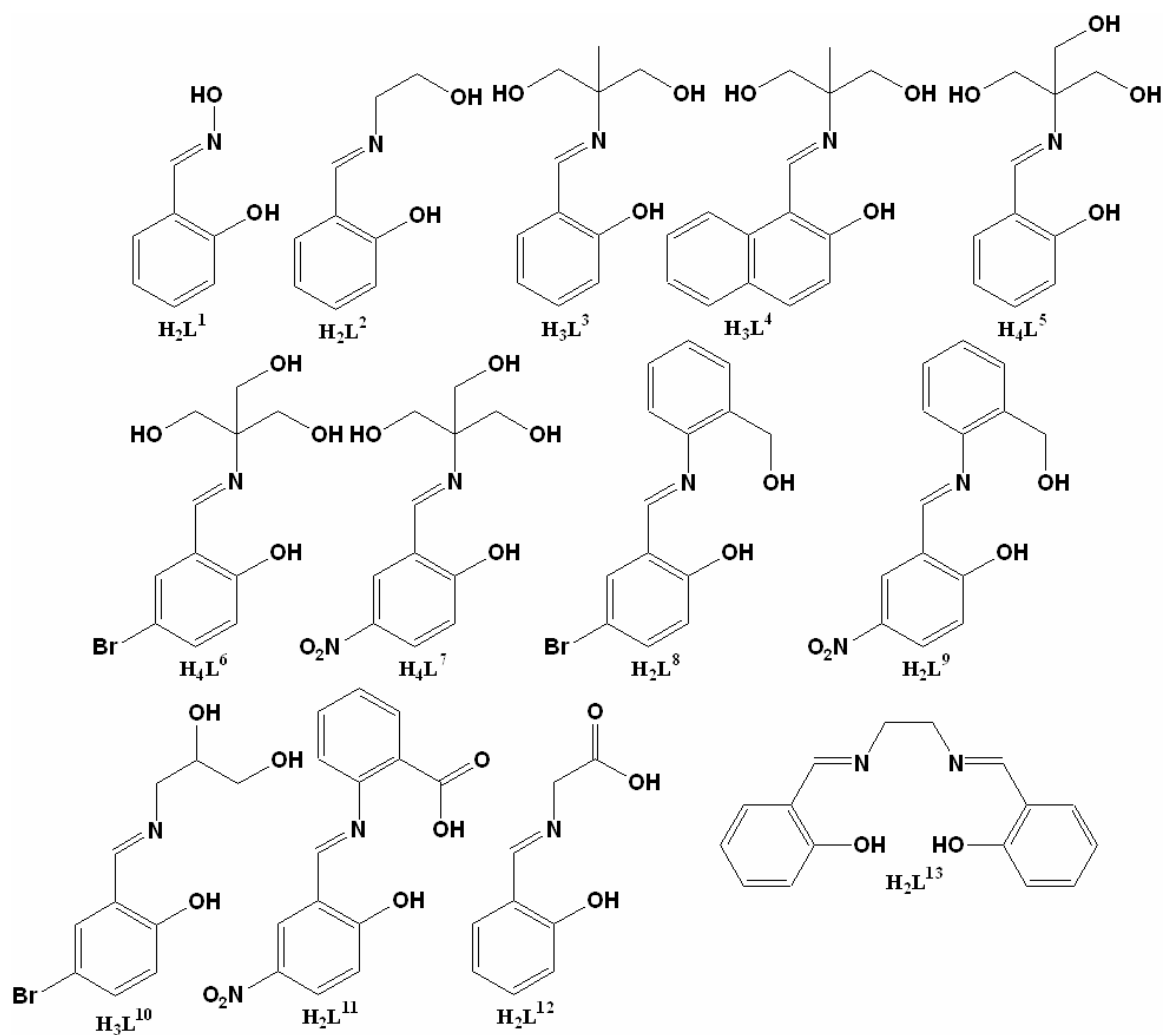


Рис. 1. Структурні формули основ Шиффа.

ПОСТРОЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ДИАГРАММ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ ПРОГРАММИРУЕМОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ГРАФИКИ

Шанаев А. М., Юрченко Ю. В.

Одесский национальный политехнический университет

yurchenko_91@mail.ru , eln-xp@live.ru

Физико-химические диаграммы, отображающие фазовые и химические равновесия, наиболее наглядным образом характеризуют связь между составом, состоянием и свойствами обрабатываемой системы, имеют большое научное и прикладное значение. В частности, теоретической основой галургии и технологии минеральных удобрений служат диаграммы растворимости, отображающие обычно только область ликвидуса водно-солевых систем. Диаграммы позволяют наметить пути рационального осуществления технологического процесса, выявить сущность протекающих превращений, выполнить необходимые расчеты. В этой связи актуальной является задача обобщения экспериментального материала и разработка способов построения диаграмм с использованием современных средств вычислительной техники для выполнения этой кропотливой и трудоемкой работы.

С этой целью нами выбрана трехкомпонентная система $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$, которая относится к производству перспективных жидких удобрений, получивших название КАС. Разработан алгоритм построения объемной политермической диаграммы этой системы в полуполярных координатах. Построение поверхности ликвидус трехкомпонентной системы производили по наиболее надежным экспериментальным данным двухкомпонентных подсистем по видоизмененному методу Здановского [1]. Подликвидусная область диаграммы включает объемы кристаллизации индивидуальных фаз и объемы совместной кристаллизации попарно граничащих твердых фаз. Эти объемы разделены между собой линейчатыми поверхностями, образованными изотермическими связующими, соединяющими фигуративные точки соравновесных жидких и твердых фаз. Сопоставление полученных результатов с данными прямого эксперимента показало хорошее совпадение.

Программная реализация такой полной модели диаграммы основана на элементах программируемой трехмерной компьютерной графики [2]. Такая технология позволит не только визуализировать данные на современном уровне, но и производить численный анализ построенной модели, что существенно расширяет возможности применения диаграммы по сравнению с ее обычными плоскостными проекциями.

[1] А.Б. Здановский. Новый метод расчета растворимостей солей в многокомпонентных системах. Труды ВНИИГ, вып. 21, 1949.

[2] Емельянова Н.З., Партыка Т.Л., Попов И.И. Основы построения автоматизированных информационных систем. – М.: ИНФРА, 2007

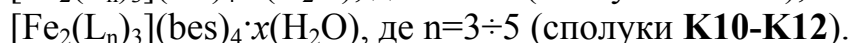
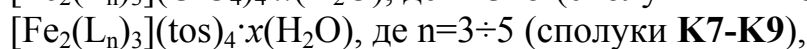
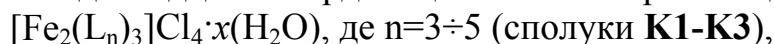
ЯВИЩЕ СПІНОВОГО ПЕРЕХОДУ В ДЕЯКИХ ТРИАЗОЛВМІСНИХ КОМПЛЕКСАХ ЗАЛІЗА(II)

Шулін С. І.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
triazole@yandex.ru

Матеріали з бістабільними властивостями представляють значний інтерес для молекулярної електроніки. Одним із прикладів таких матеріалів є координаційні сполуки (КС) металів першого перехідного ряду, для яких спостерігається зміна спінового стану при дії низки зовнішніх факторів: температури, тиску, освітлення тощо. Найбільш цікавими в цьому плані є комплекси заліза(II) з N-донорними лігандами, в яких різкий та оборотній спіновий перехід (СП) супроводжується термічними гістерезисом та вираженим термохромізмом. Зокрема інтерес представляють КС заліза(II) з лігандами сімейства 1,2,4-триазолів завдяки майже ідеальним параметрам СП.

Взаємодією хлориду, перхлорату, тозилату (tos) та безилату (bes) заліза(II) з біс(1,2,4-триазол-4-іл)пропаном (L_3), біс(1,2,4-триазол-4-іл)бутаном (L_4) та біс(1,2,4-триазол-4-іл)пентаном (L_5) у водно-метанольному розчині було одержано дванадцять координаційних полімерів складу



Склад отриманих сполук встановлений за даними елементного аналізу. Кількість молекул води x в залежності від довжини аліфатичного містку ліганду варіюється в межах від 2 до 6. На основі результатів ІЧ-спектроскопії встановлено, що в усіх одержаних комплексах реалізується 1,2-місткова координація триазольного кільця до атому заліза(II) (рис. 1), що характерно для відомих залізотриазольних систем зі СП [1].

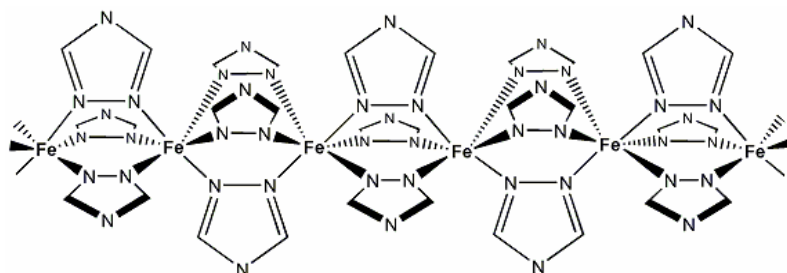


Рис. 1. Схематичне представлення способу координації триазольних кілець лігандів в сполуках складу $[\text{Fe}_2(\text{L}_n)_3](\text{протийон})_4 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$.

Спінові переходи в одержаних сполуках досліджені оптичним методом, що полягає в реєстрації відбитого зразком речовини світла з довжиною хвилі 540 нм, яка відповідає $d-d$ переходу низькоспінового (НС) комплексу [2]. КС зі сферичними протийонами **K1-K6** виявили плавні СП, що відбуваються при

температурах, близьких до кімнатної (рис 2, а). На противагу їм комплекси з сульфонатними протийонами **K7-K12** показали різкі СП при температурах 70-90 °С та характеризуються широким термічним гістерезисом (рис. 2, б).

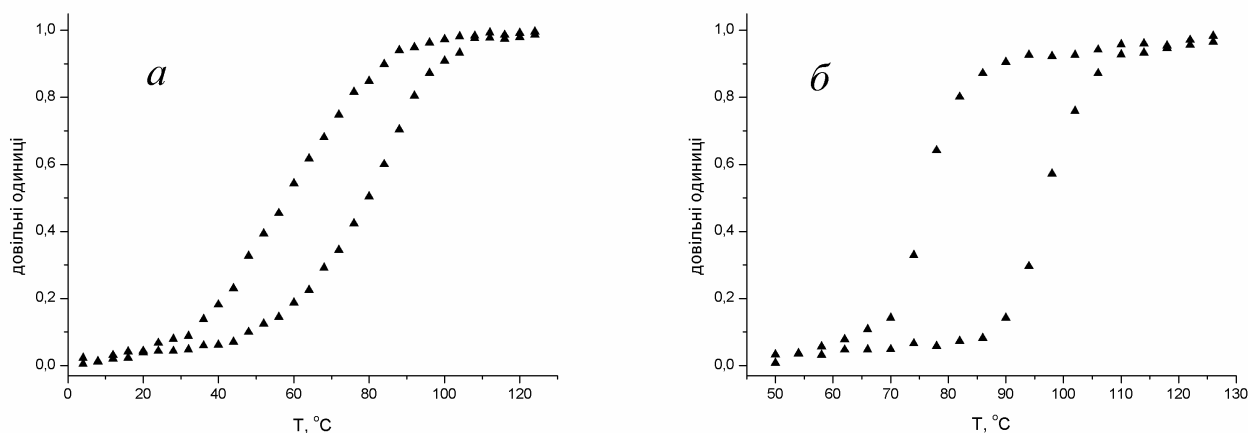


Рис.2. Криві термічного гістерезису СП, одержані оптичним методом з $\lambda=540$ нм для **K1** складу $[\text{Fe}_2(\text{L}_3)_3]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) та **K7** складу $[\text{Fe}_2(\text{L}_3)_3](\text{tos})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б).

Ширина петлі термічного гістерезису СП для сполук **K1-K6** стрімко зменшується зі збільшенням довжини аліфатичного містка ліганду. Така поведінка хлоридів та перхлоратів вказує на існування кооперативних взаємодій між центрами СП, що передаються в межах однієї молекули ліганду з одного триазольного кільця на інше. У випадку ж комплексів **K7-K12** немає строгої залежності ширини гістерезису від кількості метиленових груп у ліганді. Це свідчить про провідну роль кооперативних взаємодій між центрами СП, що входять до одного полімерного ланцюгу.

Зміну спінової мультиплетності комплексів також підтверджують електронні спектри дифузного відбиття, записані за різних температур. В усіх сполуках при 80 °С малоінтенсивна уширена смуга $d-d$ переходу лежить при 800-900 нм, на основі чого може бути віднесена до $^5\text{T}_{2g} \rightarrow ^5\text{E}_g$ переходу високоспінового заліза(II); $d-d$ смуга при 0 °С є вужчою й лежить при 540 нм, що відповідає $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ переходу НС фази.

[1] Smit E. The spin-transition complexes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2$. I. FT-IR spectra of a low pressure and a low temperature phase transition. / E. Smit, D. de Waal, A. M. Heyns // Material Research Bulletin. – 1999. – Vol. 35. – P. 1697-1707.

[2] Kahn O. Iron(II)-1,2,4-triazole spin transition molecular materials. / Olivier Kahn, Epiphane Codjovi // Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1996. – Vol. 354. – P. 359-379.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ВИБІР АНАЛІТИЧНОГО РЕАГЕНТУ В ІОНОМЕТРИЧНОМУ ВИЗНАЧЕННІ АСПАРТАМУ (ХАРЧОВА ДОБАВКА Е-951)

Байталюк Т. П., Пашинова О. В., Ткач В. І.

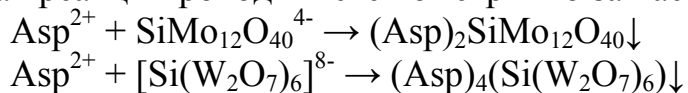
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
olga_pashinova@mail.ru

Потенціометричний аналіз з використанням ІСЕ – один з найбільш перспективних сучасних аналітичних методів, тому розробка нових ІСЕ продовжує залишатись одним з найважливіших напрямків в аналітичній хімії. Більш глибоке вивчення впливу різних факторів на основні електродні властивості ІСЕ дає змогу враховувати їх для покращення характеристик електродів і прогнозувати електрохімічні властивості ІСЕ при їх розробці для нових класів речовин. Основні електродні характеристики ІСЕ – межа виявлення визначуваного іона, збереження Нернстівської залежності потенціалу від концентрації, діапазон лінійності відгуку, дрейф потенціалу та час життя ІСЕ. При розробці нових ІСЕ важливо визначити залежність електродних характеристик від різних факторів, таких як природа ЕАР, що використовується, розчинність її у воді, рН аналізованого розчину, полімерна матриця та властивості мембранного розчинника, склад визначуваного розчину.

Електродна функція ІСЕ залежить від властивостей ЕАР, що використовується, а саме від природи потенціалвизначуваного іона та протиіона, що входять до її складу, а також природи розчинника-пластифікатора.

Авторами був описаний метод іонометричного визначення аспартаму з використанням як проти іона представника гетерополікислот (ГПК) структури Кеггіна 12-го ряду, а саме 12-молібдофосфатної кислоти (МФК). Метою даного дослідження є вивчення взаємодії між аспартамом та іншими представниками ГПК структури Кеггіна 12-го ряду. Як аналітичні реагенти нами були обрані 12-молібдокремнієва (МКК) та 12-вольфрамокремнієва (ВКК) гетерополікислоти, які мають більш високий заряд гетерополіаніону (ГПА), в порівнянні з МФК.

Малорозчинні сполуки аспартаму з ГПА структури Кеггіна були синтезовані за відомою методикою у водному середовищі при рН=5,0. В цих умовах реакції проходять стехіометрично за наступною схемою:



В результаті реакції утворюються малорозчинні у воді, стійкі речовини. Але на відміну від асоціатів з МФК в сполуках такого типу наявний не лише іонно-асоціативний зв'язок, а й ще і ковалентний. Дані підтверджені методами УФ- та ІЧ-спектроскопії. Крім того, визначення аспартаму методом амперометричного титрування з використанням як титранту МКК та ВКК ускладнюється, так як для ГПА з більш високим зарядом складно підтримувати постійне значення напруги, що накладається на електроди.

Нові синтезовані асоціати були застосовані як ЕАР для конструювання плівкових полівінілхлоридних мембран ІСЕ, оборотних до ОК аспартаму на

основі мембранних розчинників-пластифікаторів – дибутилфталату (ДБФ), діоктилфталату (ДОФ), трикрезилфосфату (ТКФ).

Поведінка ІСЕ оборотних до аспартаму, в яких як ЕАР використовувався синтезований асоціат $(\text{OK})_3(\text{P}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})_2$, вивчалася на модельних розчинах. Для побудови градувальних графіків використовували серію розчинів: $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

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 як протиіона 12-вольфрамофосфатної гетерополікислоти, як розчинника пластифікатора дибутилфталата 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.

Отримані результати наведені в таблицях 1, 2.

Таблиця 1

Характеристики електроду $(\text{Asp})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$	рН					
	3	4	5	6	7	8
S, мВ	11±2	28±2	27±2	29±2	12±1	8±2
S_{min} , моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Характеристики електроду $(\text{Asp})_2(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	рН					
	3	4	5	6	7	8
S, мВ	20±2	23±2	29±2	28±2	20±2	12±2
S_{min} , моль/л	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Характеристики електроду $(\text{Asp})_4\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6$	рН					
	3	4	5	6	7	8
S, мВ	11±2	28±2	27±2	29±2	12±1	8±2
S_{min} , моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$

Таблиця 2

Пластифікатор	Склад ЕАР	Вміст ЕАР у мембрані, г	S, мВ/р	Інтервал лінійності, моль/л	S_{min} , моль/л	Час життя, доба
ДБФ	$(\text{Asp})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$	m=0,010	27	10^{-2} - 10^{-5}	$1 \cdot 10^{-5}$	50-60
	$(\text{Asp})_2(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	m=0,010	22	10^{-2} - 10^{-5}	$1 \cdot 10^{-5}$	50-55
	$(\text{Asp})_4\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6$	m=0,010	22	10^{-2} - 10^{-5}	$1 \cdot 10^{-5}$	50-55
ДОФ	$(\text{Asp})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$	m=0,010	29	10^{-2} - 10^{-5}	$1 \cdot 10^{-5}$	30-35
	$(\text{Asp})_2(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	m=0,010	24	10^{-2} - 10^{-5}	$1 \cdot 10^{-5}$	40-45
	$(\text{Asp})_4\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6$	m=0,010	24	10^{-2} - 10^{-5}	$1 \cdot 10^{-5}$	40-45

Отримані дані підтверджують, що найкращими протиіонами для визначення нітрогеновмісного підсолоджувача аспартам є ГПК структури Кеггіна 12-го ряду з зарядом гетерополіаніону, що дорівнює 3. Саме ці ГПК дають стійкі малорозчинні асоціати з іонно-асоціативним характером зв'язку, які відповідають вимогам до ЕАР – низька розчинність у воді та велика у органічних розчинниках.

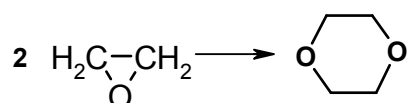
РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ПАРОФАЗОВОГО АНАЛІЗУ ДІОКСАНУ З ПОПЕРЕДНІМ КОНЦЕНТРУВАННЯМ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ

Белякова А. О., Кобилінська Н. Г., Федорчук О. І.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

nasbelyakova@gmail.com

1,4-діоксан – безбарвна легкозаймиста рідина. Використовується як розчинник, екстрагент, стабілізатор для хлорорганічних розчинників. Також ця сполука утворюється як побічний продукт під час синтезу неіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) за реакцією:



Тому діоксан присутній в багатьох косметичних засобах та засобах побутової хімії. Діоксан спричинює подразнення слизових оболонок, ураження печінки, нирок та нервової системи, а також онкологічні захворювання. Рівень вмісту діоксану в косметичних засобах не шкодить здоров'ю користувача (до 34 ppm) проте, це можливо, якщо такий вміст буде перевищено. Тому косметичні засоби та ПАР що використовуються для їх виготовлення, контролюють на вміст діоксану.

Визначають діоксан методами газової та рідинної хроматографії. Але навіть для цих методів необхідна пробопідготовка через невисокий вміст діоксану в досліджуваному об'єкті (до 34 ppm, межі виявлення відомих методик 0,1ppb-5ppm) та вплив на результати аналізу складної матриці. Методи пробопідготовки, що використовують для визначення діоксану це рідинно-рідинна екстракція, вакуумна дистиляція, поєднання рідинно-рідинної екстракції з твердофазною екстракцією. Ці методи мають ряд недоліків, а саме трудомісткі, займають багато часу, а також не забезпечують повного вилучення аналіту. В роботі обрано метод ТФЕ, оскільки він забезпечує концентрування аналіту та видалення небажаних домішок.

Як метод контролю використано газова хроматографія. Серед кількох способів проведення аналізу обрано варіант парофазового аналізу, оскільки він дозволяє значно спростити пробопідготовку при аналізі проби зі складними матрицями, що містять леткі органічні речовини.

В роботі розроблено методику синтезу сорбенту на основі амінопропілсилікагелю, модифікованого каррагінаном. Каррагінан – це лінійний полісахарид природного походження, що містить сульфо- та гідроксильні групи, завдяки чому вступає у специфічні взаємодії з білками та речовинами катіонної природи, а також зі спиртами, кетонами, ефірами, а відтак і діоксаном. Серед відомих типів каррагінану(йота-, каппа-, лямда-) для модифікування поверхні кремнезему було обрано лямда-каррагінан через найменшу здатність до утворення стійких гелів. Досліджено вплив різних кислотності розчину, часу контакту фаз, концентрацій полісахариду на

закріплення каррагінану на поверхню кремнеземної матриці. Встановлено, що максимальний ефект спостерігається при сорбції каррагінану з 1%-го розчину при нагріванні у нейтральному водному середовищі при $\text{pH} \approx 6$.

Присутність полісахариду у функціональному шарі сорбенту доведено появою в ІЧ-спектрі характеристичних смуг поглинання в області $600\text{-}950\text{ см}^{-1}$. Підтвердженням закріплення каррагінану на поверхню кремнезему є дані термогравіметричного аналізу. Рівноважну концентрацію каррагінану в розчині після синтезу визначали фенол-сульфурним методом. Запропонована методика дозволяє визначати полісахарид на рівні 2 мкг/мл .

Показана принципова можливість використання кремнезему модифікованого каррагінаном для концентрування та виділення летких органічних розчинників з подальшим газохроматографічним визначенням. Розроблено методику статичного парофазового аналізу діоксану з використанням методу добавок. Методику було використано для визначення діоксану у неіонних ПАР.

УЛЬТРАЗВУК В В РУЙНУВАННІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК СВИНЦЮ, МІДІ ТА КАДМІЮ В ПРИРОДНИХ РОЗСОЛАХ ТА РОЗЧИНАХ КУХОННОЇ СОЛІ

Белова О. О.¹, Булгакова А. В.², Теленя Ю. В.², Подобна І. О.²

¹ Українська інженерно-педагогічна академія (м. Харків)

² Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

bulgakova.alena.vladimirovna@gmail.com

Близько 60 % мікроелементів знаходиться в розсолах і розчинах кухонної солі озерного й басейнового способів виробництва у вигляді комплексів з гуміновими та фульвокислотами, що робить неможливим їх кількісне концентрування екстракцією, сорбцією та співсадженням. У зв'язку з чим, використовують попереднє руйнування органічних сполук хімічними та фізичними методами [1]. Запропоновано використовувати дію ультразвуку (УЗ) частотою 18-100 кГц, інтенсивністю не менш як 10 Вт/см² для руйнування органічних сполук свинцю, міді та кадмію в розсолах і розчинах кухонної солі (ступінь витягу даних мікроелементів складає 98-99 %, табл.1)[1]. Експериментально, за допомогою сонолюмінісцентного методу, встановлено, що в основі руйнівної дії УЗ лежить процес утворення радикалів (10⁴-10⁶ пар при руйнуванні кожного кавітаційного пухирця), що мають значну реакційну здатність і окиснюють органічні сполуки [2]. Однак, використовуваний для руйнування органічних речовин низькочастотний УЗ інтенсивністю не менш як 10 Вт/см², оказує негативну дію на організм людини унаслідок появи вторинного звуку [3]. Використання одночасної дії УЗ високих та низьких частот дозволяє зменшити інтенсивність УЗ до 4 Вт/см², однак, значно ускладнюється технічна складова методу [3]. Для зниження інтенсивності УЗ при руйнуванні органічних сполук в кухонній солі вивчено використання в якості ініціатора утворення радикалів перекису водню, азотної кислоти, суміші азотної і соляної кислот, які використовують для ініціації утворення радикалів при мікрохвильовому і ультрафіолетовому руйнуванні органічних речовин[3]. Встановлено, що позитивний ефект дає введення всіх речовин-ініціаторів утворення радикалів. Проте, кращі результати давало введення перекису водню. Слід зазначити, що добавки речовин-ініціаторів утворення радикалів використовуються при руйнуванні органічних речовин у водах під впливом ультрафіолетового випромінювання, проте в цьому випадку, кількість окиснювачів, що вводяться, в систему приблизно в 10 разів більше, в порівнянні з кількістю окиснювачів, що вводяться при використанні УЗ. Лише декілька менших кількостей окиснювачів потрібно для руйнування органічних речовин, що містяться в природних водах в мікрохвильовому полі [3].

Використання поєднання дії УЗ з попереднім введенням речовин – ініціаторів утворення радикалів дозволяє зменшити інтенсивність УЗ до 4 Вт/см², но при цьому, збільшується ризик забруднення проб, що аналізуються домішками з реагентів (табл.1).

Запропановано, для зменшення кількості вводимого пероксиду водню, а також для зниження інтенсивності УЗ, використовувати імпульсний низькочастотний УЗ. Експериментально встановлені оптимальні параметри УЗ : частота, інтенсивність, частота чередування імпульсів та її залежність від власної частоти УЗ. Встановлено, що використання імпульсного УЗ дає можливість більш як втричі зменшити мінімально необхідну кількість пероксиду водню та майже вдвічі знизити оптимальну інтенсивність УЗ (табл.1). При цьому, забезпечуються майже такі ж метрологічні характеристики результатів аналізу, як і при використанні стандартного методу (табл.1).

Таблиця 1. Порівняльна характеристика методів руйнування органічних з'єднань в розсолах і розчинах кухонної солі

Найменування показника	Величина показника
Руйнування органічних сполук стандартним методом – УЗ частотою 22 кГц [1]	
Оптимальна інтенсивність УЗ	10 Вт/см ²
Час проведення процесу	0,3–0,5 хв.
Відносне стандартне відхилення	0,070–0,087
Руйнування органічних сполук одночасною дією УЗ частотою 22 кГц і УЗ частотою 1 МГц [1]	
Оптимальна інтенсивність УЗ	2 Вт/см ² і 4 Вт/см ²
Час проведення процесу	4-5 хв.
Відносне стандартне відхилення	0,063–0,075
Руйнування органічних сполук УЗ частотою 22 кГц з введенням пероксиду водню	
Оптимальна інтенсивність УЗ	2 Вт/см ²
Час проведення процесу	0,3–0,5 хв.
Відносне стандартне відхилення	0,063–0,078
Руйнування органічних сполук імпульсним УЗ частотою 22 кГц з введенням пероксиду водню	
Оптимальна інтенсивність УЗ	1,1 Вт/см ²
Час проведення процесу	1–3 хв.
Відносне стандартне відхилення	0,075–0,092

[1] Бакланов О.М. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів: монографія / О.М. Бакланов, А.П. Авдєєнко, Ф.О. Чмиленко, Л.В. Бакланова.- Краматорськ: ДДМА, 2011.- 284 с.

[2] Белова Е.А. Сонолюминисцентная спектроскопия – новый перспективный метод анализа / Е.А. Белова, Ф.А. Чмиленко // Известия высших учебных заведений. Химия и химтехнология.– 2005. – Т.48.-№ 1. – С. 3–6.

[3] Чмиленко Ф.О. Використання ультразвукового випромінювання у хімічному аналізі / В.О. Чмиленко, О.М. Бакланов.- Горлівка: Вид-во «ПП Ліхтар», 2009.- 172 с.

ИЗУЧЕНИЕ ИСПАРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ CoFe_2O_4 , TiO_2 И Ag С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Варченко В. В.¹, Гребенюк Н. Н.²

¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

² НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

vicat@mail.ru

Материальные объекты с размерами менее ста нанометров имеют необычные свойства, резко отличающие их от макроскопических тел такого же химического состава. Это обуславливает все возрастающий интерес к наночастицам и активное их исследование. Перспективным считается использование наноматериалов в науке, технике и медицине: при создании электронных и оптических устройств, в качестве катализаторов химических процессов, для целевой доставки лекарственных средств. С другой стороны, достоверно установлено токсическое воздействие нанообъектов на живые организмы. Поэтому актуальной задачей является создание методов идентификации и анализа состава материалов, содержащих наночастицы.

В настоящей работе изучены характеристики испарения суспензий наночастиц CoFe_2O_4 , TiO_2 и Ag и истинных растворов соответствующих металлов в графитовой печи электротермического атомизатора (спектрометр iCE 3500, Thermo Scientific). Размеры наночастиц в исследуемых образцах были определены методом просвечивающей электронной микроскопии и составляли: для CoFe_2O_4 – 7...10 и 60...120 нм, для TiO_2 – 18...25 нм и для Ag – 5...8 нм.

Установлено, что предельно допустимая температура пиролиза наночастиц феррита кобальта сдвигается в низкотемпературную область на 200 °С для железа и 100 °С для кобальта с уменьшением размера частиц приблизительно в 10 раз. Характеристики испарения на стадии пиролиза для истинных растворов железа и кобальта практически совпадают с величинами, полученными для образца CoFe_2O_4 7...10 нм. Также не наблюдалось различий при пиролизе суспензий наночастиц TiO_2 , Ag и истинных растворов титана и серебра. В то же время отмечено существенное запаздывание появления сигнала титана на стадии атомизации для суспензии TiO_2 по сравнению с истинным раствором.

Были установлены температуры появления свободных атомов железа и кобальта в газовой фазе графитовой печи при испарении наночастиц CoFe_2O_4 и истинных растворов железа и кобальта. Наблюдения выполнялись на резонансных линиях поглощения железа и кобальта при 248.3 и 240.7 нм соответственно. Преимущественное поглощения света свободными атомами было подтверждено измерениями с использованием дейтериевого корректора фона. Наблюдалось более раннее появление атомов железа и кобальта в газовой фазе для образца CoFe_2O_4 с меньшим размером частиц. Кроме того, отмечены существенные различия в скоростях испарения для истинных растворов и наночастиц феррита кобальта с размерами 60...120 нм.

Полученные данные свидетельствуют о том, что атомизация наночастиц феррита кобальта проходит через образование металлов на стадии пиролиза.

Продемонстрированные в работе изменения характеристик пиролиза и атомизации в зависимости от размера наночастиц указывают на необходимость дополнительной оптимизации температурно-временной программы графитовой печи при работе с материалами, содержащими нанобъекты. Отмеченный сдвиг температурных параметров испарения может служить качественным критерием наличия наночастиц в материалах.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНОВ С ФОСФИНОКСИДНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Вербицкая А. В.¹, Лукашова М. С.², Беликов К. Н.^{1,2}

¹ Харьковский Национальный Университет имени В.Н. Каразина

² НТК « Институт монокристаллов» НАН Украины

alusa23@mail.ru

Актиноиды с длительным временем жизни, в частности ^{243}Am , являются наиболее опасными компонентами отходов атомных станций. Их селективное выделение из отработанного ядерного топлива и направление на захоронение или трансмутацию позволит значительно повысить экологическую безопасность и эффективность ядерного топливного цикла. Одним из наиболее эффективных методов решения данной задачи есть перевод жидких радиоактивных отходов в твердое состояние с помощью специфических сорбентов. Стратегия создания таких материалов заключается в иммобилизации высокоселективных лигандов на поверхности твердых пористых носителей. Одними из наиболее перспективных соединений, способных к селективному связыванию ионов, и, в частности, радионуклидов, являются каликсарены. Модификация макроциклического остова фосфорорганическими функциональными группами позволяет получать лиганды, способные эффективно связывать элементы актиноидного ряда.

Данная работа посвящена разработке эффективных сорбционных материалов для извлечения ионов Eu(III) , как аналога америция, из водных растворов. В качестве импрегнатов использовали ряд каликс[4]аренов, модифицированных фосфиноксидными группами, а в качестве носителя – силанизированный кремнезем. Оптимизированы условия извлечения ионов Eu(III) из модельных растворов и из природных поверхностных вод. Изучено влияние pH на сорбционные свойства полученных материалов. Максимальная степень извлечения ионов Eu(III) достигается при $\text{pH}=5,5-6$ и составляет 98% для модельных растворов и 92 % для природных поверхностных вод. Установлено, что при оптимальном значении pH в природных водах сорбционная емкость силанизированного кремнезема достигает значения 4,5 мг/г, в то время как для модифицированных сорбентов – 7,5-10 мг/г, в зависимости от модификатора. Показано, что изотермы сорбции удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра, сорбция является локализованной и проходит на активных равноценных центрах. Экспериментально доказано увеличение селективности и сорбционной емкости исходного материала благодаря использованию каликс[4]аренов с фосфиноксидными группировками в качестве импрегнатов. Установлено, что макроэлементы, присутствующие в природных водах, не мешают селективному извлечению ионов Eu(III) .

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПАВ

Гресь Д. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
dima-gres@mail.ru

Сегодня в связи с решением ряда экологических проблем, повышением требований к качеству продуктов питания и питьевой воды все острее становится проблема границы определения микроколичеств металлов и повышения точности методов их определения. Согласно международным и украинским государственным стандартам существует необходимость контроля содержания меди и некоторых других металлов (ртути, кадмия, свинца, олова, цинка, мышьяка, железа) в различной продукции. Медь является микроэлементом, присутствующим во всех продуктах питания, что подчеркивает особую необходимость её контроля. Одним из наиболее распространённых методов определения меди, в продуктах питания являются атомно-абсорбционная спектроскопия.

Для пробоподготовки используются кислотные методы разложения проб, микроволновое разложение и ультразвуковая обработка. Ранее использовались водные и водно-органические среды. В настоящее время интенсивно применяются водные растворы поверхностно-активных веществ, которые уменьшают поверхностное натяжение и вязкость исследуемых растворов. Это приводит к повышению чувствительности атомно-адсорбционного определения меди.

В нашей работе использовались следующие ПАВ: Бридж-35, Твин-20 и Тритон X-100. Градуировочные растворы для диапазона оптимальных концентраций меди (1, 3, 5, 7, $10 \cdot 10^{-4}$ г/л) получали путем разбавления раствора с концентрацией меди 0,1 г/л. Из исходных растворов ПАВ готовились модельные растворы с различным содержанием ПАВ.

В результате проведенных исследований установлено, что все три ПАВ увеличивают величину аналитического сигнала меди. В случае использования Бридж-35 увеличение аналитического сигнала меди наблюдается в интервале концентраций от $2 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Так как чувствительность атомно-абсорбционного метода определяется наклоном линейной части градуировочного графика $S = \operatorname{tg} \alpha = dA/dc$, то в результате исследований мы наблюдаем повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения меди приблизительно в 1,5 раза.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ 4-[2-(3-МЕТИЛ-5-ОКСО-1-ФЕНІЛ-1,5-ДИГІДРО-4Н-ПІРАЗОЛ-4-ІЛІДЕН)ГІДРАЗИНО]-БЕНЗЕНСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Грітченко О. Є.¹, Семеншин Д. І.¹, Тимошук О. С.²

¹ Національний університет “Львівська політехніка”

² Львівський національний університет імені Івана Франка

gritchenkoo@ukr.net

Використання органічних реагентів дає можливість розширити межі вольтамперометричного методу аналізу, покращуючи чутливість, селективність визначення металів, зокрема платинових. Проте, для встановлення надійних аналітичних залежностей в системі платиновий метал – органічний реагент необхідно вивчити полярографічну поведінку власне органічної речовини. Наявність різноманітних функціональних груп реагенту сприяє розробці вибіркового методу визначення із врахуванням складу матриці об'єкту, концентрації визначуваного та заважаючого компонентів.

4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4Н-піразол-4-іліден)гідразино]-бензенсульфонат натрію (ПГБС) – органічна речовина оранжевого кольору, добре розчинна у воді. Вольтамперометричні дослідження проводилися на осцилополярографі ЦЛА моделі 03 у триелектродній термостатованій чарунці, де індикаторний електрод – ртутно крапаючий електрод, електрод порівняння – насичений каломелевий електрод, допоміжний електрод – платиновий. На вольтамперограмах процесу відновлення ПГБС спостерігається поява одного катодного піку на всьому досліджуваному інтервалі кислотності середовища рН 1,0 – 12,0 ($E_{\text{п}}^{\text{к}} = -0,34 \text{ В}$, рН 2,0; $E_{\text{п}}^{\text{к}} = -0,60 \text{ В}$, рН 7,0; $E_{\text{п}}^{\text{к}} = -0,88 \text{ В}$, рН 11,0). Залежність потенціалу піку від кислотності середовища набуває лінійного характеру із кутовим коефіцієнтом 60 мВ/рН, що вказує на участь іонів гідрогену в електрохімічному процесі. Залежність величини аналітичного сигналу від рН має дві лінійних ділянки (рН 1,0 – 7,0; 8,0 – 12,0), при цьому значення сили струму на другому відрізку є більші, ніж на першому.

При накладанні на чарунку потенціалу з трикутною формою розгортки, не спостерігається поява анодного піку окиснення органічного реагенту, що вказує на необоротність процесу, яка також підтверджується критерієм Нікольсон-Шайн. Крива залежності $\Delta E_{\text{п}/2}^{\text{к}}/\lg V - V$ належить до V типу, що вказує на перенесення електронів, за яким проходить оборотна хімічна реакція. Враховуючи структуру ПГБС та аналіз літературних даних піку відновлення даної органічної речовини відповідає азогрупа. Тому реакцією, яка проходить після електрохімічного відновлення, може бути протонізація реагенту у кислому середовищі та депротонізація – у лужному.

Дослідження впливу швидкості подачі напруги поляризації на величини катодного струму відновлення ПГБС із його водних розчинів проводили за вдосконаленим критерієм Семерано та залежністю $I_{\text{п}}^{\text{к}} - V^{1/2}$. Згідно отриманих результатів, кутовий коефіцієнт залежності $\lg(I_{\text{п}}^{\text{к}}/S)/\lg V$ набуває значень близьких до одиниці, що вказує на адсорбційну природу струму.

Вплив іонів Rh(III), Pd(II) та Pt(IV) на вольтамперні характеристики процесу відновлення ПГБС дозволяє припустити можливість розробки нових аналітичних методик визначення відповідних платиноїдів.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ МІРТАЗАПІНУ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

Дармограй Н. М.

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького
snowfun@mail.ru

Вступ. Згідно зі статистичними даними, близько 121 млн. людей у світі вживають антидепресанти з приводу хронічних та рецидивних розладів психічного стану, які є потенційною причиною суїцидальної поведінки [0]. Одним із антидепресантів, який неодноразово був причиною гострих та смертельних отруєнь, є міртазапін (\pm)-1,2,3,4,10,14b-гексагідро-2-[11C]метилпіразино(2,1-а)піридо(2,3-с)(2)бензазепін [0]. Незважаючи на це, в хіміко-токсикологічному відношенні даний препарат практично не вивчений, тому мета даного дослідження полягала у розробці умов ідентифікації антидепресанту сучасним методом хромато-мас-спектрометрії.

Матеріали та методи дослідження. Для ідентифікації міртазапіну запропоновано умови газорідної хроматографії із мас-спектрометричним детектуванням. В роботі використовували розчин стандартного зразку міртазапіну в метанолі, який містив 50 мкг препарату в 1 мл розчину та метанольний розчин із витяжки з біологічного матеріалу.

Дослідження проводили на хроматографі Agilent 6890 N із мас-спектрометричним детектором 5978 BMSD. Умови аналізу: хроматографічна колонка капілярна HP-5MS, заповнена 5 % фенілметилсилоксаном. Довжина колонки 30 м. Внутрішній діаметр – 0,25 мм. Газ-носіє – гелій. Сканування проводили у діапазоні 40-400 а.е.м. Швидкість газу-носія – 1,5 мл/хв. Об'єм проби – 1,0 мкл. Аналіз проводили з програмуванням температури від 150°C до 300°C (1 хв – 150°C, потім 30°/хв до 270°C і 10°/хв до 300°C) Температура випарника – 270° С.

Отримані результати. Одержані спектри розглядали як на основі загальних закономірностей фрагментації молекул органічних сполук під дією електронного удару, так і шляхом порівняння отриманих результатів із мас-спектром стандартного зразку міртазапіну (Sigma, США).

У результаті аналізу отриманих даних ідентифікували міртазапін з часом утримання $5,55 \pm 0,03$ хв. Межа виявлення препарату – 1 мкг/мл. Для міртазапіну, виділеного із біологічного матеріалу, характерними є сигнали із m/z 199,1; 194; 196; 208; 42; 167; 180; 221 та 265 (за зменшенням інтенсивності сигналу). Ідентичні дані були отримані при дослідженні стандартного зразку міртазапіну.

Висновки. Компоненти, які містяться у витяжці із біологічної проби не змінювали характер мас-спектру міртазапіну. Запропонований метод газорідної хроматографії із мас-спектрометричним детектуванням придатний для ідентифікації міртазапіну, виділеного із біологічного матеріалу, і може використовуватись при цілеспрямованому хіміко-токсикологічному дослідженні даного антидепресанту.

- [1]. Sampson S.M. // Mayo Clin. Proc. – 2001. – № 76. – P. 739.
- [2]. White N., Litovitz T., Clancy C. Suicidal antidepressant overdoses: A comparative analysis by antidepressant type // Journal of medical toxicology. – 2008. – V.4, №4. – P.238-250.

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Жмайло А. Д., Юрченко О. И., Титова Н. П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

azhm@ukr.net

Одной из важнейших задач аналитической химии является определение микроколичеств металлов в различных многокомпонентных образцах. Одним из наиболее распространенных методов определения металлов в образцах сложного химического состава является атомно-абсорбционная спектроскопия. Погрешность атомно-абсорбционного определения железа зависит от дисперсности, поверхностного натяжения и вязкости анализируемых растворов. Ранее для улучшения метрологических характеристик атомно-абсорбционного определения железа применяли водно-органические растворы. В настоящее время для этой же цели используют водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Применение ПАВ увеличивает эффективность распыления растворителя, уменьшает поверхностное натяжение, вязкость, размер капель образующегося аэрозоля, а также изменяет характер распределения заряда в молекуле, межфазное распределение частиц, растворимость, скорость, направление и состояние равновесия аналитических реакций. Целью данной работы явилось исследование влияния природы и концентрации ПАВ на увеличение аналитического сигнала при атомно-абсорбционном определении железа.

При проведении исследований использовались следующие ПАВ: Бридж-35, Твин-20 и Тритон X-100. В качестве градуировочных растворов использовались растворы определяемого металла в соответствующем растворителе. Градуировочные растворы для диапазона оптимальных концентраций железа ($1; 3; 5; 7; 10 \cdot 10^{-4}$ г/л) получали путем разбавления раствора с концентрацией железа 0,1 г/л. Из исходных растворов ПАВ готовились модельные растворы с различным содержанием ПАВ. Концентрация ПАВ выбиралась до, в и после критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

В результате исследований установлено, что при использовании всех трех ПАВ наблюдается увеличение величины аналитического сигнала железа. В случае использования Бридж-35 повышение аналитического сигнала наблюдается в интервале концентраций от $6 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в случае Твин-20 - от $1,5 \cdot 10^{-5}$ до $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а при использовании Тритон X-100 - от $4 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Чувствительность атомно-абсорбционного метода определяется наклоном линейной части градуировочного графика $S = \operatorname{tg} \alpha = dA/dc$ и зависит от эффективности атомизации. В результате исследований было установлено, что путем использования поверхностно-активных веществ было достигнуто повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения железа приблизительно в 1,5 раза.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Журба К. С., Кормош Ж. О.

Волинський національний університет ім. Лесі Українки
katya_babats@mail.ru

Визначення мікрокількостей 2,4-Д в водах, ґрунтах та харчових продуктах відноситься до важливих задач в зв'язку з високою токсичністю хлорвмісних пестицидів, до числа яких відноситься 2,4-Д. Тому є необхідність створення нових експресних та ефективних методик її визначення.

2,4-дихлорфеноксиоцтова кислота (2,4-Д) – біла кристалічна речовина, т.пл. 141 °С, т. кип. 160 °С при 52 Па. Чиста кислота практично не має запаху. Малорозчинна у воді (при 20 °С 520 мг в 1 л води), добре розчинна в більшості органічних розчинників та лугах. Константа дисоціації $23 \cdot 10^{-4}$. Кислота стійка при зберіганні як в кристалічному стані, так і у вигляді розчинів [1].

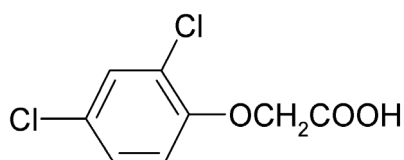


Рис.1. Структурна формула 2,4-Д

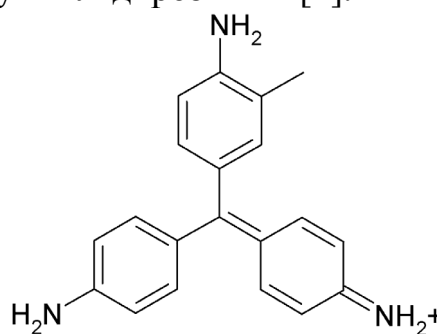


Рис.2. Структурна формула фуксину
основного

Встановлено, що 2,4-Д здатен утворювати ІА з основним барвником фуксином основним (ФО), який можна використати як електродоактивну речовину (ЕАР) при виготовленні мембранного сенсору для визначення 2,4-Д.

Розроблено 2,4-Д-чутливі сенсори та оптимізовано їх склад. Крутизна електродної функції виконується в межах 45-97 мВ/рС; лінійність електродної функції для різних мембран - в межах $3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ М, нижня межа визначення становить $n \cdot 10^{-5}$ моль/л. Кращі характеристики показали мембрани пластифіковані трикрезилфосфатом (ТКФ), дибутилфталатом (ДБФ) та дибутилсибацінатом (ДБС). Показано, що при введенні до складу мембрани ліпофільної добавки 4-N,N,N,N-тетраметилетилендіаміду дещо покращуються їхні електродні характеристики. Потенціал мембран є стабільним в області рН 6-9. Час життя електроду залежить від частоти його використання (в середньому це 4-5 місяці від його виготовлення). Встановлено, що визначенню 2,4-Д не заважають: SCN^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, F^- , Br^- , Cl^- , бензоат Na; заважають: I^- , NO_3^- , саліцилова кислота та інші пестициди, такі як 4-хлорфеноксиоцтова кислота (4-X), 1-нафтілоцтова кислота (1-НОК).

[1] Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. - М.: Химия, 1987. – 712 с.

ИНДИКАТОРНЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И ВИЗУАЛЬНО-ТЕСТОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Al(III) В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Загревский П. М., Плеская Е. В., Ивченко Н. В., Решетняк Е. А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

reshetnyak@univer.kharkov.ua

Алюминий(III) относят к токсикантам, содержание которых строго контролируют в природных, сточных и питьевых водах, почвенных вытяжках и в других объектах окружающей среды. Одним из наиболее простых методов экспресс-контроля являются визуальные тестовые методы с применением модифицированных сорбентов. Широкое распространение получили оптически прозрачные полимерные матрицы, позволяющие фиксировать аналитический сигнал визуально, а также с использованием обычного фотометрического оборудования.

Индикаторные пленки для визуального и фотометрического определения Al(III) получены путем иммобилизации металлоиндикаторов ализаринового красного S (AKS) и пирокатехинового фиолетового (ПКФ) в прозрачную среду отвержденного желатинового геля фотографической пленки для офсетной печати фирмы AGFA. При выборе условий иммобилизации реагента и комплексов в пленке учитывали электростатическое взаимодействие заряженных форм с желатиновой матрицей.

Иммобилизацию ализаринового красного S проводили из азотнокислого раствора (pH 2) с концентрацией реагента $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Пленки погружали в раствор на 20 мин, сушили на воздухе и хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте. При погружении желтых пленок с реагентом ($\lambda_{\max}=435$ нм) в раствор, содержащий ионы алюминия и ацетатный буфер (pH 3,5), их цвет изменялся на пурпурно-красный ($\lambda_{\max}=505$ нм) вследствие образования комплекса.

При оптимальных условиях взаимодействия Al(III) с пирокатехиновым фиолетовым (pH 5,5-6) анионная форма красителя вымывалась из желатиновой пленки, поэтому в растворы реагента и соли металла ввели катионное поверхностно-активное вещество цетилпиридиний хлорид (ЦПХ). Введение ПАВ изменило оптические свойства реагента и комплекса как в растворе, так и в желатиновой пленке. Цвет продукта реакции Al(III) с ПКФ изменился из желто-коричневого на голубовато-зеленый ($\lambda_{\max}=680$ нм) в результате образования ассоциата $[Al^{3+} : \text{реагент} : \text{катионы ПАВ}]$. Состав трехкомпонентного комплекса в домицеллярном растворе при pH 6 (ацетатный буфер) установили методом молярных отношений (насыщения). Сначала варьировали концентрацию реагента на фоне постоянных концентраций Al(III) и ЦПХ, а затем меняли содержание ЦПХ при постоянных концентрациях Al(III) и ПКФ. В выбранных условиях наиболее устойчивым оказался ассоциат состава: Al : ПКФ : ЦП $\approx 1 : 2 : 5$, что подтверждает литературные данные [1]. В

мицеллярном растворе методами изомолярных серий и молярных отношений установили образование комплекса состава $Al : ПКФ = 1 : 4$.

Состав иммобилизованных комплексов, образующихся при контакте модифицированных пленок с раствором металла, изучали методом молярных отношений. Пленки с реагентами погружали на 20 мин в растворы с разной концентрацией алюминия и соответствующим значением рН. Высушенные на воздухе пленки фотометрировали на КФК-3 и строили кривую насыщения — зависимость поглощения продукта реакции от общей концентрации алюминия в пленке. На основании кривой насыщения установили, что соотношение $Al : ПКФ$ и $Al : АКС$ в составе комплекса соответствует $1 : 2$.

Процесс комплексообразования в исследуемых гетерогенных системах описывали уравнением $Al + 2\bar{R} \rightleftharpoons \overline{AlR_2}$, для которого условная константа

равновесия имеет вид:
$$\beta' = \frac{c(\overline{AlR_2})}{[Al] \{c^*(R)\}^2}$$
 (чертой над формулами обозначены

концентрации частиц в фазе желатина). Экспериментально найденные значения логарифмов констант устойчивости комплексов в двухфазной системе вода/желатиновая пленка составили: $\lg \beta'(Al(ПКФ)_2) = 6,2 \pm 0,1$; $\lg \beta(Al(АКС)_2) = 4,7 \pm 0,4$.

Поглощение комплексов в пленке линейно зависело от концентрации ионов Al^{3+} в растворе в диапазоне 0,4–8,6 мг/л в случае АКС и 0,8–5,4 мг/л в случае ПКФ. Статистическим методом установили значение предела визуального определения $Al(III)$ с использованием цветовой шкалы – 0,30 мг/л (АКС) и 0,68 мг/л (ПКФ). Контрастность реакции, определяемая разностью значений длин волн в максимумах спектров поглощения комплекса и реагента, в три с половиной раза выше в случае ПКФ, однако нарастание окраски комплекса на фоне реагента визуально лучше воспринималось в случае АКС.

Полученные индикаторные пленки на основе отвержденного желатинового геля характеризуются высокой механической прочностью, устойчивостью аналитического сигнала в течение длительного времени (цвет пленок сохраняется более года); их можно многократно использовать в качестве стандартных образцов для получения градуировочных зависимостей и построения цветовой шкалы, тем самым избавляя потребителя от необходимости повторного приготовления градуировочных растворов.

Индикаторные пленки применили при анализе проб природных вод. Правильность результатов определения $Al(III)$ доказали методом добавок и независимым методом.

[1] Иванов В.М., Кочелаева Г.А. ПКФ в спектрофотометрических и новых оптических методах // Успехи химии. – 2006. – Т.75. – №3. – С. 283–295.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АМПРОЛІУ

Зубеня Н. В., Кормош Ж. О.

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Nati_26@ukr.net

Кількісне визначення органічних нітрогеновмісних речовин в різних видах промислової продукції та об'єктах навколишнього середовища є актуальним питанням аналітичної хімії. Актуальність цієї задачі набуває ще більшого значення на фоні існуючих методів аналізу нітрогеновмісних органічних речовин (неводне титрування, гравіметричний, хроматографічний, спектрофотометричний методи), які відзначаються складністю та довготривалістю етапів пробопідготовки, використанням токсичних і органічних розчинників, багатостадійністю аналізу та коштовністю апаратури. Для вирішення цієї проблеми перспективним є електрохімічний метод аналізу (іонометрія), який поєднує чутливість і селективність з експресністю, доступністю та невисокою вартістю обладнання [1].

В процесі експерименту було досліджено взаємодію органічного катіона ампролій гідрохлориду із іонофором таким як сіль тетрафенілборату, що призводить до утворення малорозчинного іонного асоціату. Малорозчинна сполука сталого складу з асоціативним характером зв'язку органічного катіона ампролій гідрохлориду із тетрафенілборатом використані як ЕАР пластифікованих мембранних ІСЕ. Розроблений потенціометричний сенсор для прямого потенціометричного визначення ампролію в нейтральних та слабо лужних водних розчинах. Мембрана сенсора виготовлена із полімерної матриці на основі полівінілхлориду, яка містить іонний асоціат і розчинник у вигляді пластифікатора. В процесі аналізу визначено залежність від природи пластифікатора (динонілфталату, диоктилфталату, дибутилфталату, дибутилсебацінату, трикрезилфосфату, диетилфталату, 1-Бромнафталіну); вмісту іонного асоціату та вмісту пластифікатора мембранних ІСЕ. Запропоновано оптимальний склад мембрани для електродів на основі таких розчинників як тетрагідрофуран, циклогексанон; виміряні їх основні електроаналітичні параметри: селективність, вплив рН, діапазон лінійного відгуку, відтворюваність і стабільність потенціалу. Межі визначення для електродів даного типу становлять 1×10^{-7} М.

Було розроблено нову методику кількісного визначення ампролій гідрохлориду методом прямої потенціометрії. Методики апробовані на реальних об'єктах промислової продукції і відповідають всім вимогам сучасного аналізу – вони прості та експресні, безпечні та доступні, мають достатню точність, чутливість і селективність.

Вплив рН на потенціал електрода було визначено вимірюванням ЕРС при концентрації 1×10^{-2} та 1×10^{-3} М AmrHCl_2 . Електрод можна безпечно використовувати в діапазоні рН від 6,0 до 9,0. В процесі дослідження було вивчено вплив розчинника на основні електроаналітичні характеристики

розроблених сенсорів на основі іонного асоціату тетрафенілборату натрію із ампролій гідрохлоридом.

Розроблений сенсор показує Нернстівську функцію з крутизною 25 – 30 mV/p, яка є характерною для двохзарядних катіонів і працюють на протязі двох місяців.

[1] Ткач В.І. Гетерополіаніони структури Кегіна як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини: автореф. дис. д-ра хімічних наук: 02.00.02/ Ткач В.І.; Український державний хіміко-технологічний університет. – Дніпропетровськ, 1999 р.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МЕРКУРІЮ У КРОВІ

Калитовська М. Б.

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького
myroslava.kalytovska@gmail.com

Для визначення вмісту меркурію у крові проводять деструкцію біологічного зразка у присутності нітратної кислоти, оскільки іони меркурію зв'язані із білками плазми, із подальшим визначенням методом безполуменевої атомізації [1]. З метою спрощення методики визначення меркурію у крові ми дослідили процес сорбції та десорбції іонів меркурію із плазми з використанням Н-клинотилоліту. Н-клинотилоліт – модифікована хлоридною кислотою форма природного цеоліту. При дослідженні процесу твердофазної екстракції іонів меркурію із плазми крові людини ми встановили, що Н-клинотилолітом вилучається 61-73 % білків плазми, в яку введено катіони важких металів [2]. Це дає можливість вилучати іони важких металів із плазми у зв'язаному стані із білками. При підготовці сорбенту, шляхом промивання сорбційного патрону хлоридною кислотою та розчином натрію гідроксиду із рН 13,5, із плазми вилучено 93,8 % іонів меркурію [3]. Водно-метанольним розчином 1 М калію хлориду (1:1) реекстрагується 47,2 % іонів меркурію, що були сорбовані цеолітом із плазми крові. Ці результати досліджень було використано при розробці методики спектрофотометричного визначення меркурію у крові без проведення мінералізації біологічного зразка.

Відбирали зразки крові по 2 мл, в які вводили 40-200 мкг іонів меркурію. Через 1 добу до кожного зразка додавали по 1 мл дистильованої води та відцентрифугували рідку фазу на центрифугі із швидкістю 3000 об./хв протягом 10 хв. Далі переносили сироватку у мірні циліндри і піддавали дії ультразвуку протягом 60 хв.

Відбирали по 1 мл кожного зразка і пропускали через сорбційний патрон із швидкістю 5 крапель за хвилину. Цеоліт, що містився у сорбційному патроні (0,60 г) попередньо промивали 1 мл 1 М хлоридної кислоти та 2 мл розчину натрію гідроксиду із рН 13,5. Висота сорбційної колонки – 10 мм, ширина – 6 мм. Після пропускання плазми сорбційні патрони промивали 0,5-1 мл дистильованої води.

Десорбцію проводили водно-метанольним розчином 1 М калію хлориду (1:1), об'ємом 15 мл, який пропускали через сорбційний патрон із швидкістю 10 крапель за хвилину. Відбирали 2 мл елюату, до якого додавали 2,5 мл дистильованої води, 5 мл аміачного буферного розчину із рН 9,6 та 0,5 мл 0,05 % розчину сульфарсазену. Вимірювали світловбирання одержаного розчину на спектрофотометрі СФ-56 при довжині хвилі 490 нм (товщина робочого шару кювети – 10 мм).

Вміст іонів ртуті у досліджуваних зразках крові розраховували за наступною формулою:

$$m_{\text{Hg}^{2+}} = m_{\text{ал.}} \cdot V_{\text{ел.}} \cdot V_{\text{р.ф.}} / 0,44 \cdot V_{\text{ал.}} \quad (1)$$

де $m_{\text{Hg}^{2+}}$ – маса ртуті, визначеного у зразку крові, мкг;

$m_{\text{ал.}}$ – маса десорбованих іонів ртуті, визначених в аліквоті елюату, мкг;

$V_{\text{ел.}}$ – об'єм елюату, мл;

$V_{\text{р.ф.}}$ – об'єм відібраної рідкої фази крові, мл;

0,44 – коефіцієнт поправки на процес твердофазної екстракції;

$V_{\text{ал.}}$ – об'єм елюату, відібраний для спектрофотометричного визначення, мл.

Результати визначень наведено у таблиці 1.

Таблиця 1. Результати визначення вмісту ртуті у крові

$m_{\text{Hg}^{2+}}$ внесеного у кров, мкг	$m_{\text{Hg}^{2+}}$ визначеного у крові, мкг (середнє значення)	Метрологічні характеристики				$m_{\text{Hg}^{2+}}$ визначеного у крові, %
		$x \pm \Delta x$	S_x	S^2	ε	
40	40,2	40,2±0,6	0,203	0,205	1,49	100,5
80	78,3	78,3±1,0	0,363	0,658	1,28	97,9
120	114,7	114,7±1,2	0,425	0,903	1,05	95,6
160	153,5	153,5±1,1	0,391	0,763	0,72	95,9
200	199,2	199,2±1,5	0,521	1,355	0,75	99,6

Отже, із використанням запропонованої методики у крові можна визначити в середньому 97,9 % від введеної кількості ртуті у кров.

[1] Трахтенберг І.М. Визначення вмісту ртуті в об'єктах виробничого, навколишнього середовища і біологічних матеріалах : Методичні вказівки МВ 102.1 – 113. / За ред. І.М. Трахтенберга, Л.М. Шафанова, В.П. Антоновича. – К. – 2005. – 58 с.

[2] Калитовська М.Б. Дослідження твердофазної екстракції іонів кадмію та свинцю із плазми з використанням Н-клинотиліоліту / М.Б. Калитовська, І.Й. Галькевич // Фармацевтичний часопис. – 2011. – № 4. – С. 104–109.

[3] Дослідження твердофазної екстракції іонів ртуті у водних та модельних розчинах із використанням модифікованого клинотиліоліту / М.Б. Калитовська // Фармакологія та лікарська токсикологія. IV Національний з'їзд Фармакологів України Тези доповідей, 10-12 жовтня 2011. – Київ. – № 5 (24) – С. 145.

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТ-ИОНОВ В ВОДАХ ХАРЬКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

*Книга А.Е., Егоров Р.Б., Кулик А.В., Лемишко Т.Н., Лемишко Е.Н., Горовая О.А.,
Погребская А.В., Юрченко О.И., Мельник В.В., Корнус И.В., Грицаенко С.В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

anton_knyga@mail.ru

Получение экспрессной информации об экологической ситуации в регионах сегодня является насущной необходимостью. В докладе предложен вариант решения одной из проблем – контроля содержания нитратов в водах Харьковской области (50° 3' 41" N, 36° 10' 3" E.) Актуальные вопросы контроля содержания токсичных и вредных компонентов в водах рассматриваются в работах многих ученых (В.Мельник, В.Гончарук, В.Жукинский, В.Журавлева).

Проведен обзор литературы по методам определения нитратов. Показано, что потенциометрический метод имеет ряд преимуществ. Метод избирателен, экспрессен, исключает использование сложных аналитических процедур, доступен по аппаратурному оформлению.

Проведены исследования по подготовке к аттестации методики потенциометрического определения нитратов. Установлены ее основные метрологические характеристики. С использованием разработанной методики проанализированы водные источники Харьковской области.

Параллельно с потенциометрическим определением нитратов проводились измерения тестовым методом (Merckoquant Nitrate Test (method: colorimetric with test strips) производства фирмы MERK, Germany).

Изучение концентрации нитрат-ионов в водах различного происхождения показало, что содержание нитратов в водопроводной воде, природных источниках, реках и большинстве прудов находится в диапазоне от 10 до 40 мг/л и не превышает установленного значения ПДК (45 мг/л), тогда как в частных колодцах, особенно в сельской местности, наблюдаются значительные вариации (от нормы до 20 ПДК). Превышение ПДК было зафиксировано в 75 % от общего количества анализируемых проб вод. Это, вероятно, связано с проникновением в водоносные слои минеральных и органических удобрений, стоков с мест складирования твердых отходов (мусора с домашнего хозяйства, садовых отходов и др.), жидких стоков, которые образуются при разведении скота, при внесении в почву в больших количествах жидкого перегноя.

На примере влияния тепличного цветоводческого хозяйства на содержание нитратов в близлежащих колодцах видно, что даже расстояние от теплицы в 2 км еще не обеспечивает удовлетворительного по нитратам качества воды (300 м – 130 мг/л, 1000 м – 90 мг/л, 2000 м – 50 мг/л). Следовательно, может быть установлена зона риска (Леонова, 1990) для строительства объектов, использующих интенсивную технологию с применением азотсодержащих удобрений.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ МИКРОТИТТРОВАНИЕ ХЕЛАТОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Колиснык А. В., Леонова Н. А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Chemiker2010@ya.ru

Одним из направлений развития аналитической химии есть минитюаризация анализа. Титриметрические методы анализа в аналитической химии обычно реализуют на уровне концентраций 10^{-1} - 10^{-3} моль/л. Если в качестве титруемого вещества рассматривать аналитические формы спектрофотометрического анализа, то можно провести микротитрование непосредственно в кювете с раствором для определения ионов металлов в виде окрашенных соединений. Нейтральные хелаты в воде не растворимы, а обычно методики определения с их использованием включают процедуру экстракции, титрование в такой двухфазной системе отягощено высокой константой распределения, и требует большой промежуток времени для его реализации. С использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных растворах можно создать псевдооднородные системы в которых нейтральные хелаты будут растворимы.

В [1] показано возможность микротитриметрического определения меди и марганца в виде хелатов с PAN, там же отмечено о прохождении реакции образования смешанолигандных (ПАН-Гидроксихинолиновых) комплексов. Эти комплексы образуются, как продукт реакции замещения молекулы ПАН в хелате оксихинолином при микротитровании нейтральных хелатов $Zn(PAN)_2$ и $Cd(PAN)_2$.

Цель настоящей работы – изучить процесс микротитрования нейтральных комплексов $Zn(PAN)_2$ и $Cd(PAN)_2$, используя в качестве титранта 8-гидроксихинолин, а также последовательность разрушения хелатов при их совместном присутствии.

На примере модельных систем индивидуальных хелатов $Zn(II)$, $Cd(II)$ и их смеси установлено, что комплексы $Zn(PAN)_2$ и $Cd(PAN)_2$ разрушаются до предельного светопоглощения не изменяющегося при введении избытка 8-гидроксихинолина. Для исследования последовательности титрования комплексов смеси, в процессе титрования регистрировали спектры поглощения. Они позволяли рассчитать концентрации следующих форм комплексов $Zn(PAN)_2$, $Cd(PAN)_2$, $Zn(PAN)(Ox)$ $Cd(PAN)(Ox)$ по методу наименьших квадратов. Затруднения связанные с близостью спектров смешанолигандных комплексов обходили путем расчета разностных спектров при переходе от одной позиции микротитрования к другой.

На графических зависимостях светопоглощения от объема титранта при фиксированной длине волны для смеси хелатов $Zn(II)$ и $Cd(II)$ наблюдается монотонное уменьшение аналитического сигнала из которого не возможно определить точку конца титрования одного хелата и начала другого. Для того

чтобы увидеть концентрации титруемых компонентов мы проводили измерение светопоглощения в широком диапазоне длин волн в каждой точке титрования, из которых рассчитывали состав титруемой системы. Такие исследования позволили сравнить прочность хелатов в смеси по отношению к реакции взаимодействия их с 8-оксихинолином.

Представлены результаты микротитриметрического титрования в смесях: Zn(II) и Cd(II); Zn(II), Cd(II) и Mn(II).

Опробован вариант микротитриметрического определения Cu(II) в четырехкомпонентной системе $\text{Fe}(\text{PAN})_2 - \text{Ni}(\text{PAN})_2 - \text{Co}(\text{PAN})_2 - \text{Cu}(\text{PAN})_2$.

[1] Дрозд А.В., Леонова Н.А., Колисник А.В. Реакции межлигандного обмена хелатов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде и использование их в многокомпонентном спектрофотометрическом анализе. Вестник Харьковского национального университета, 2011, № 976, Химия. Вып. 20 (43), стр. 222-227.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЦИНКА

Кривич О. Л., Юрченко О. И., Титова Н. П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

olia.krivich@yandex.ru

Возрастающая с каждым годом техногенная деятельность вызывает увеличение содержания цинка в водах, продуктах, маслах. Цинк относится к элементам, вызывающим экологические проблемы, поэтому в настоящее время очень важно следить за содержанием цинка. Для этой цели наиболее подходящим является атомно – абсорбционный метод, который позволяет с наибольшей точностью определять малую концентрацию цинка в многокомпонентных системах. Также этот метод обладает наибольшей селективностью. Предел обнаружения, прецизионность атомно-абсорбционного определения цинка зависит от дисперсности и вязкости раствора. Это достигается путём применения поверхностно- активных веществ.

Целью данной работы является исследование влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на величину аналитического сигнала при атомно – абсорбционном определении цинка. В работе были использованы следующие ПАВ: Бридж 35 с концентрациями $1 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $7 \cdot 10^{-5}$ (моль/л)(до ККМ), $9 \cdot 10^{-5}$, $10 \cdot 10^{-5}$, $11 \cdot 10^{-5}$ (моль/л)(в ККМ), $12 \cdot 10^{-5}$, $14 \cdot 10^{-5}$, $16 \cdot 10^{-5}$ (моль/л) (после ККМ), Тритон Х-100 с концентрациями $3 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$, $10 \cdot 10^{-4}$ (моль/л), Твин - 20 с концентрациями $0,5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$ (моль/л). Были приготовлены градуировочные растворы с концентрацией ионов цинка $1 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$, $10 \cdot 10^{-4}$ (моль/л). Также были приготовлены растворы на основе ПАВ. В результате исследований было показано, что наибольшее увеличение аналитического сигнала в интервале концентраций Бридж 35 $9 \cdot 10^{-5}$ - $11 \cdot 10^{-5}$ (моль/л). Чувствительность атомно-абсорбционного определения цинка повышается в 1,27 раз.

НОВА МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ УЛЬТРАМАЛИХ КІЛЬКОСТЕЙ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Лавра В. М.¹, Базель Я. Р.^{1,2}, Гнида М. П.¹

¹ Ужгородський національний університет

² P.J. Safárik University, Slovak Republic

vasilinalavra@mail.ru

На сьогоднішній час аніонні поверхнево-активні речовини (АПАР) широко використовуються в повсякденному житті (миючі засоби, косметика тощо), промисловості, науці, сільському господарстві. Це призводить до появи даних речовин в об'єктах довкілля, передусім, поверхневих і підземних водах. Небезпека АПАР для екосистеми полягає передусім в їх адсорбції на поверхні клітин мікроорганізмів, що суттєво впливає на характеристики екосистеми і її самоочищення. В зв'язку з цим контроль вмісту слідових кількостей АПАР в об'єктах довкілля є важливим завданням аналітичної хімії. Для визначення АПАР згідно ДСТУ рекомендується використовувати спектрофотометричну методику з метиленовим синім. Однак дана методика не завжди забезпечує потрібну межу визначення, є досить складною, передбачає використання великих об'ємів токсичного хлороформу.

Нами показана можливість визначення АПАР за допомогою нової екстракційно-спектрофотометричної методики, що ґрунтується на поєднанні мікроекстракційного відділення та концентрування додецилсульфату натрію (ДДС) у вигляді сполуки з основним барвником астрафлосином FF (АФ) з наступним спектрофотометруванням забарвлення екстрактів. Було вивчено вплив різноманітних факторів (рН, концентрація барвника, часові, температурні та кінетичні фактори) на утворення та екстракцію сполуки ДДС з барвником АФ та знайдено оптимальні умови. Важливим є підбір екстрагенту, який мав забезпечувати максимальне вилучення ДДС барвником, при цьому надлишок останнього мав залишатись у водній фазі. Окрім того, специфіка мікроекстракційного відділення потребує використання екстрагентів з густиною більшою, ніж густина водної фази. Встановлено, що сумішами CCl_4 з хлороформом чи дихлоретаном вдається відділяти і концентрувати ДДС у малій об'єм органічної фази (до 0,1 мл) навіть при співвідношенні об'ємів водної та органічної фази (50-100):1.

Розроблена екстракційно-спектрофотометрична методика дозволяє визначати слідові кількості АПАР у водах. Методика суттєво переважає стандартну з використанням метиленового синього за межею визначення АПАР; визначенню не заважають великі надлишки хлоридів, фторидів, бромідів, сульфатів, нітратів, карбонатів, фосфатів, а також іони кальцію, магнію, феруму, нікелю, купруму, цинку, алюмінію. Окрім того, нова методика характеризується мінімальним навантаженням на довкілля.

The work is supported by Scientific Grant Agency VEGA of the Ministry of Education of the Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences (project no. 1/1096/12).

ВИЗНАЧЕННЯ СТЕВІОЗИДУ МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Лазарева А. О., Мироняк М. О., Ткач В. І.

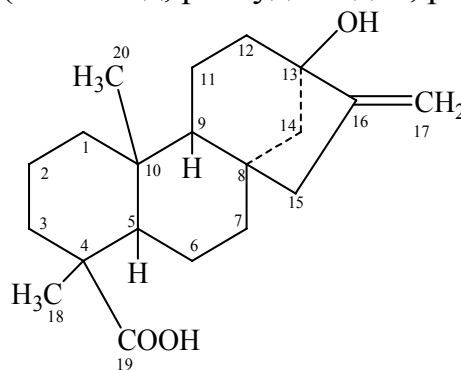
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

luna_serpente@mail.ru

На сьогоднішній день підсолоджуючі речовини широко використовуються в різноманітній харчовій продукції. Це пояснюється тим, що їх використання є зручним з точки зору технологічного процесу, а також солодкі продукти харчування без цукру можна вживати людям із зайвою вагою та хворим на цукровий діабет.

Одними з найбільш розповсюджених підсолоджувачів природного походження є екстракти листя стевії. Солодкість листя стевії обумовлена наявністю в них комплексу солодких дитерпенових глікозидів, що мають загальну назву стевіозид. Стевіозид можна використовувати як заміник цукру для різних типів промислової продукції (напої, кондитерські та хлібобулочні вироби, молочні продукти, плодово-овочева та плодово-ягідна продукція), тобто усюди, де потрібна наявність солодкого смаку. Єдиним недоліком цього цукрозамінника є те що він не карамелізується.

Солодкі речовини стевії складаються з чотирьох дитерпенових глікозидів, що є похідними стевіолу (стевіозид, ребаудіозид А, ребаудіозид С, дулкозид).



Свіже листя стевії трохи солодше за цукор, сухе листя – в 30 – 40 разів, екстракт – в 40 – 50 разів, концентрований екстракт – в 80 – 120 разів. Для дитерпенових глікозидів: стевіозид – у 210 раз, ребаудіозид А – у 242 рази, ребаудіозид С – у 30 разів, дулкозид – у 30 разів солодше за цукор.

Аналіз літературних даних показує, що основними методами визначення кількісного вмісту суми дитерпенових глікозидів є хроматографічні методи, що мають ряд недоліків, пов'язаних з використанням летких токсичних розчинників та коштовного обладнання.

Отже, актуальною проблемою є розробка альтернативних способів визначення вмісту суми дитерпенових глікозидів стевії, які б відрізнялися необхідними аналітичними та метрологічними параметрами, були простими та експресними. Нами запропоновано проводити кількісне визначення суми дитерпенових глікозидів методом амперометричного титрування з використанням як індикаторного електрода – графітового електрода, що

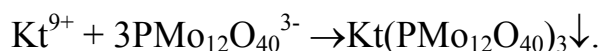
обертається, як електрод порівняння застосовували насичений каломельний електрод.

В якості аналітичного реагента на стевіозид була обрана 12-молібдофосфатна гетерополікислота (МФК), яка при взаємодії з катіонами багатьох органічних сполук утворює стійкі іонні асоціати, що малорозчинні у воді та добре розчинні в органічних розчинниках.

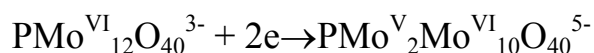
Оскільки стевіозид при розчиненні дає аніонні частки, попередньо проводили реакцію отримання катіонної частки стевіозид- Ba^{2+} . Для підтвердження утворення сполук з іонно-асоціативним характером зв'язку були отримані УФ-спектри поглинання стевіозиду, МФК та сполуки стевіозид- Ba^{2+} -МФК. Отримані спектри поглинання для сполуки стевіозид- Ba^{2+} -МФК містять смуги поглинання, що є характерними для вихідних речовин, окрім того, спостерігається відхилення від адитивності оптичної густини, що свідчить про утворення сполуки з іонно-асоціативним характером зв'язку. Співвідношення компонентів у отриманих асоціатах визначали фотометричним методом (методом насичення).

Оскільки з літературних даних відомо, що найкращим екстрагентом для суми дитерпенових глікозидів стевії є вода, було досліджено вплив кислотності водного середовища на якісні та кількісні характеристики отриманих екстрактів. Було визначено, що якісний склад отриманих екстрактів практично не змінюється, в той час як кількість екстрагованого стевіозиду залежить від кислотності середовища. Найкращі показники спостерігаються при нейтральному середовищі, при лужному вони трохи завищені, при кислотному – нижчі за норму. Це можна пояснити тим, що в кислому середовищі стевіозид утворює осад (літературні дані), тому його кількість у розчині зменшується.

Реакція взаємодії між катіонною часткою стевіозид- Ba^{2+} та гетерополіаніоном МФК проходить стехіометрично в водному середовищі при $\text{pH}=5,0$:



З літературних даних відомо, що при поляризації електрода в інтервалі від +0,5 В до -0,5В катіонна частка є неелектроактивною, в той час як гетерополіаніон МФК дає чітку хвилю електровідновлення двох атомів молібдену:



Виходячи з цього можливе визначення стевіозиду методом амперометричного титрування з водним розчином МФК.

Для перевірки правильності розробленої методики було проведено амперометричне титрування різних аліквотних об'ємів МФК. Отримані дані підтверджують правильність результатів визначення суми дитерпенових глікозидів методом амперометричного титрування та відсутність систематичної помилки.

Результати проведених досліджень можна використати для розробки методики кількісного визначення суми дитерпенових глікозидів стевії методом амперометричного титрування у промисловій продукції.

АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ ВОДНИХ ЕКСТРАКТІВ СТЕВІЇ

Лобзіна Ю. М., Мироняк М. О., Ткач В. І.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Визначення антиоксидантної активності лікарських форм, біологічно активних речовин, харчових продуктів і напоїв є актуальною проблемою сьогодення. Це пов'язано з накопиченням вільних радикалів в організмі людини, що спричиняють велику кількість захворювань.

Шкідливу дію вільних радикалів на організм можна зменшити за рахунок систематичного вживання деяких лікарських рослинних препаратів, біологічно активних добавок, продуктів харчування і напоїв з високою антиоксидантною активністю. Найбільш відомими антиоксидантами є різноманітні речовини поліфенольної природи з великою кількістю ОН-груп (флавоноїди, ароматичні оксикислоти, антоціани).

На сьогодні дуже розповсюдженими є різноманітні харчові добавки, що застосовуються для покращення певних характеристик харчових продуктів. В якості добавок, що використовуються як замінику цукру, широко використовується стевіозид підсолоджувач природного походження. Зважаючи на це, доцільно було дослідити антиоксидантну активність екстрактів стевії, що містять велику кількість дитерпенових глікозидів, флавоноїдів, каротиноїдів) і завдяки цьому, повинні проявляти антиокисну здатність.

Основними методами визначення антиоксидантної здатності є спектрофотометричні та флуориметричні методи. Розроблені також методики амперметричного, кулонометричного та потенціометричного визначення антиоксидантної активності харчових продуктів. Розповсюдженими є фотометричні та потенціометричні методи визначення антиоксидантної активності за зміною співвідношення пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. При цьому для фотометричних методик використовується забарвлена сполука однієї з форм окисно-відновної пари з органічним реактивом, потенціометричні дослідження базуються на зміні окисно-відновного потенціалу при зміні співвідношення окисної та відновної форми під впливом антиоксиданту. Для визначення антиоксидантної активності екстрактів стевії нами було модифіковано існуючий потенціометричний метод визначення антиоксидантної активності, зокрема для дослідження антиоксидантної активності була використана окисно-відновна ферро-ферріціанідна пара. Був використаний метод потенціометричного титрування пари $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ водними розчинами екстрактів стевії. Розроблена методика була застосована для визначення антиокисної активності водних екстрактів сухого листа стевії та промислової продукції на їх основі.

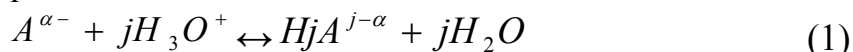
ПРОТОНИРОВАНИЕ КИСЛОТ, ВХОДЯЩИХ В ЦИКЛ КРЕБСА. ПРОТОНИРОВАНИЕ СУКЦИНАТ-ИОНА В РАСТВОРАХ NaCl

*Лонгус К. С., Темников А. В., Меломер Р. Г., Колесник А. В., Ушкалов Е. В.,
Грицаенко С. В., Кулик А. В., Егоров Р. Б., Варавин А. Н., Корнус И. В.,
Мельник В. В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
MelnikViktor@rambler.ru

Цикл Кребса – основополагающий этап в катаболизме биомолекул живых организмов, эффективно обеспечивающий их энергией, необходимой для жизнедеятельности. Существенную роль в метаболизме играют процессы протонирования кислот, протекающие в присутствии фоновых солей, в частности – хлоридов натрия и калия.

Исследование протонирования сукцинат иона $A^{\alpha-}$ осуществляли путем рН-потенциометрического титрования раствора кислоты раствором гидроксида натрия при постоянной ионной силе, которую создавали добавками соли хлоридов натрия и калия. При отсутствии процессов полимеризации и других осложнений учитывали равновесия:



При постоянной ионной силе измеряли непосредственно: начальную концентрацию гидроксида натрия (титранта); начальную концентрацию и объем янтарной кислоты (A и v), активность ионов водорода и объем титранта в i -той точке титрования (h_i и w_i) в интервале 25-75% оттитрованности данной степени ионизации.

В докладе приведены таблицы результатов исследования протонирования сукцинат-иона на фоне NaCl. В этом случае уравнение (1) будет иметь следующий вид:

$$(\varphi_{HA^-} \cdot \beta_{H_j} \cdot f_{A^{2-}} \cdot I^{-1}) + \frac{\bar{n}_i h_i}{\bar{n}_i - 1} (\varphi_{H_2A} \cdot f_{A^{2-}} \cdot I^2 \cdot \beta_2) = \frac{2 - \bar{n}_i}{\bar{n}_i - 1} \cdot h_i^{-2} \quad (2)$$

где неизвестные $\beta_{H_1}^* = (\varphi_{HA^-} \cdot f_{A^{2-}} \cdot I^{-1} \cdot \beta_{H_1})$ и $\beta_{H_2}^* = (\varphi_{H_2A} \cdot f_{A^{2-}} \cdot I^2 \cdot \beta_{H_2})$ получают при решении уравнения (2) методом наименьших квадратов.

Получены интерполяционные полиномы, описывающие экспериментальные данные в широком диапазоне ионных сил. Свободные члены полиномов являются термодинамическими константами протонирования.

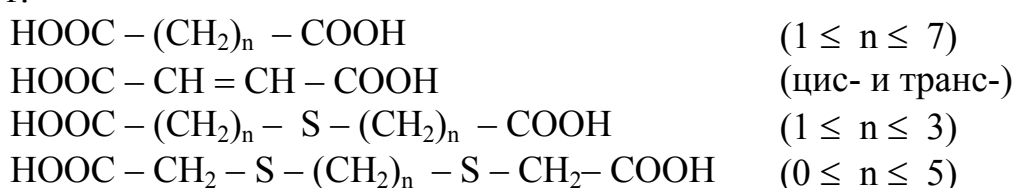
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОТОНИРОВАНИЯ АНИОНОВ ДИКАРБОНОВЫХ, ТИО- И ДИТИОДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

*Книга А. Е., Лонгус К. С., Москалёв В. Б., Каширин О. О., Кама Али, Хан,
Арда Махамнад, Пуляев С. А., Умникова Е. Э., Юрченко О. И., Грицаенко С. В.,
Корнус И. В., Мельник В. В.*

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

MelnicViktor@rambler.ru

Методом Н.П. Комаря при 25⁰С определены константы протонирования и коэффициенты активности анионов, гидроанионов и молекул дикарбонowych кислот:



Изучена зависимость определяемых параметров от положения в ряду тио- и дитиокарбонowych кислот и природы фонового электролита.

Получены интерполяционные уравнения, описывающие зависимость значения логарифма определяемых параметров в широком интервале ионных сил ($3 \geq I \geq 0,1$). В таблице приведены константы протонирования всех исследуемых кислот.

Название кислоты	$\lg \beta_{H1}$	$\lg \beta_{H2}$
Малоновая	5,676±0,007	8,478±0,007
Янтарная	5,651 ± 0,009	9,850 ± 0,011
Глутаровая	5,435 ± 0,008	9,846 ± 0,009
Адипиновая	5,421 ± 0,005	9,836 ± 0,009
Пимелиновая	5,438 ± 0,007	9,934 ± 0,007
Корковая	5,424 ± 0,005	9,940 ± 0,009
Азелаиновая	5,423 ± 0,006	9,964 ± 0,009
Фумаровая	4,465 ± 0,007	7,484 ± 0,008
Малеиновая	6,279 ± 0,007	7,184 ± 0,007
Тиодигликолевая	4,511 ± 0,007	7,811 ± 0,009
β-тиодипропионовая	5,075 ± 0,008	9,160 ± 0,007
γ-тиодимасляная	5,257 ± 0,007	9,614 ± 0,009
Дитиодигликолевая	4,211 ± 0,009	7,286 ± 0,009
Метилен-бис-тиогликолевая	4,344 ± 0,005	7,654 ± 0,015
Этилен-бис-тиогликолевая	4,362 ± 0,006	7,744 ± 0,008
Триметилен-бис-тиогликолевая	4,393 ± 0,005	7,828 ± 0,009
Тетраметилен-бис-тиогликолевая	4,433 ± 0,009	7,896 ± 0,005
Пентаметилен-бис-тиогликолевая	4,423 ± 0,008	7,908 ± 0,007

ВИЗНАЧЕННЯ ГЛІЦИРРИЗИНУ В КОРЕНЯХ СОЛОДКИ МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

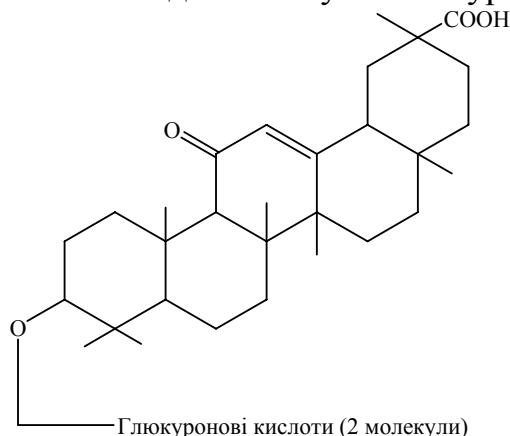
Луценко Н. В., Мироняк М. О., Ткач В. І.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Екстракт коренів солодки відомий як обволікаючий та відхаркувальний засіб. Відхаркувальну дію пов'язують із вмістом гліцирризина, який посилює секреторну функцію дихальних шляхів та підвищує активність епітелію трахеїв та бронхів. В солодці містяться речовини, що близькі за своєю будовою та дією до стероїдних гормонів, що виробляються корковим шаром надниркової та мають сильно виражену протизапальну та проти алергенну дію.

Екстракт коренів солодки містить до 23 % сапоніну – гліцирризину, близько 30 флавоноїдів, моно- та дисахариди, пектини, дубільні речовини, алкалоїди, органічні кислоти. Основною діючою речовиною коренів солодки, що зумовлює її дію на організм, є похідні гліцирризинової кислоти (гліцирризин, солі гліцирризинової кислоти, гліцинам).

За хімічною будовою гліцирризин (відноситься до тритерпенових сапонінів – групи природних органічних сполук, молекули яких утворені моносахаридами та тритерпеноїдом. Агліконом є гліциретинова (гліциретова) кислота, вуглеводною частиною є дві молекули глюкоуронової кислоти.



Гліцирризин використовують як природний замінник цукру (харчова добавка E-958), як компонент косметичних засобів та як лікарську речовину, що має широкий спектр дії. Враховуючи широке застосування гліцирризину в різних типах промислової продукції існує необхідність у розробці простих та експресних методик визначення його кількісного вмісту.

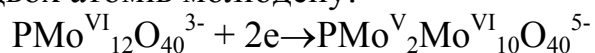
Як показують літературні дані, на сьогодні основними методами визначення вмісту гліцирризину є хроматографічні методи, що мають певні недоліки, зокрема використання летких токсичних розчинників. Тому актуальною проблемою є розробка нових альтернативних методик визначення гліцирризину в коренях солодки.

Кількісне визначення гліцирризину проводили методом амперометричного титрування, що базується на попередньому отриманні катіонної частки гліцирризину з сіллю барію та подальшій взаємодії отриманого органічного катіону з гетерополіаніоном 12-молібдофосфатної

кислоти (МФК) з утворенням малорозчинної сполуки іонного типу. Як електроди використовували торцевий графітовий електрод, що обертається (індикаторний електрод та насичений каломельний електрод (електрод порівняння)).

Реакція взаємодії між гетерополіаніоном $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ і гліцирризином, проходить стехіометрично в водному середовищі при $\text{pH}=5,0$ з утворенням стійкого іонного асоціату малорозчинної сполуки. Для підтвердження факту утворення сполуки з іонно-асоціативним характером зв'язку було отримано УФ-спектри поглинання гліцирризину, МФК та потрійного комплексу цих сполук з барієм. Співвідношення реагуючих компонентів визначали методом насичення водного розчину екстракту коренів солодки з барієм водним розчином 12-молібдофосфатної кислоти.

З літературних даних відомо, що при поляризації графітового електрода в інтервалі від $+0,5\text{В}$ до $-0,5\text{В}$ гліцирризин є неелектроактивним. При цьому гетерополіаніон 12-молібдофосфатної гетерополікислоти дає чітку хвилю електровідновлення двох атомів молібдену:



Виходячи з того, що МФК є електроактивною речовиною, можливе визначення гліцирризину методом амперометричного титрування водного розчину МФК з індикацією точки еквівалентності по встановленню постійного значення сили дифузійного струму.

Проведені дослідження дозволили розробити методику кількісного визначення гліцирризину в коренях солодки методом амперметричного титрування. Розроблена методика була апробована на водних екстрактах сухих коренів солодки та промисловій продукції. Перевірка правильності результатів визначення проведена методом додатків.

Отримані дані підтверджують правильність результатів визначення гліцирризину в сухих коренях солодки методом амперметричного титрування та відсутність систематичної помилки.

Окрім того, проведені дослідження дозволяють зробити висновок про можливість використання отриманих малорозчинних сполук гліцирризин- Ba^{2+} -МФК з іонно-асоціативним характером зв'язку в якості електродноактивних речовин для мембран іон-селективних електродів, оборотних для гліцирризину. Це дозволить значно скоротити час аналізу та збільшити діапазон визначуваних концентрацій.

Таким чином, розроблена експресна та чутлива методика визначення гліцирризину в водних екстрактах сухих коренів та промисловій продукції, в межах до 10^{-4} моль/л методом амперометричного титрування, яка дозволяє проводити аналіз без складних етапів пробопідготовки та попереднього відокремлення заважаючих компонентів.

АМПЕРОМЕТРИЧНІ БІОСЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СОРБІТОЛУ ТА ГЛЮКОЗИ НА ОСНОВІ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МОДИФІКОВАНИХ НАНОВОЛОКОН ТА НАНОТРУБОК

*Мазуренко Є. О.¹, Шевченко О. В.¹, Тананайко О. Ю.¹,
Матьє Етьєнн², Алан Валькаріус²*

¹ Кі́вський національний університет імені Тараса Шевченка

² Лабораторія фізичної хімії та мікробіології, Університет Нансі, Франція
z.mazurenko@gmail.com

Розробка нових чутливих елементів біосенсорів є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії. Такі сенсори відрізняються високою селективністю та чутливістю завдяки використанню речовин біологічної природи, зокрема ферментів, в якості розпізнавального елемента. Водночас, залишається проблема вибору методу закріплення ферментів на поверхні трансд'юсера для покращення стабільності та відтворюваності сигналу.

Інкапсуляція ферментів у плівки на основі оксиду силіцію (SiO_2), отриманих за золь-гель методом, є одним з найзручніших способів одержання біо-чутливого покриття на поверхні електроду. Оксид силіцію – біосумісний матеріал, що дозволяє зберігати постійну активність ферменту протягом тривалого часу. Направлене керування поруватістю SiO_2 -покриття забезпечує можливість швидкої дифузії субстрату всередину плівки. Одним з методів одержання таких покриттів на поверхні струмопровідних матеріалів є електроосадження [1,2]. Його перевагами є відтворюваність та можливість легко регулювати товщину отриманої плівки, змінюючи потенціал або час осадження. Також цей метод може застосовуватись для вибіркового модифікування наноматеріалів [3], що є нелегким завданням при використанні традиційних золь-гель методик.

Застосування вуглецевих та металічних наноматеріалів у розробці амперометричних біосенсорів дозволяє значно покращити їх аналітичні характеристики. Завдяки електрокаталітичним властивостям таких матеріалів стає можливим детектування багатьох речовин із значно кращою селективністю та чутливістю, зокрема перекису водню (H_2O_2) та окисненої форми кофермента НАД⁺. Додатковою перевагою одномірних наноматеріалів є можливість їх організації у тривимірні поруваті сітки з великою площею поверхні, які можуть бути застосовані в якості матриці для іммобілізації ферментів.

У даній роботі було використано сітку одновимірних наноматеріалів – платинових нановолокон або вуглецевих нанотрубок, у якості субстрату для іммобілізації ферментів класу оксіредуктаз та дегідрогеназ у плівку на основі оксиду силіцію з метою створення чутливих елементів біосенсорів.

У якості сенсора для визначення глюкози використовувалася мережа платинових нановолокон, модифікована золь-гель плівкою з іммобілізованою глюкозооксидазою (ГО). Показано, що глюкозооксидаза, закріплена в такій плівці (SiO_2 -ГО), зберігає свою активність по відношенню до глюкози. Пероксид водню, що утворюється в результаті ферментативної реакції, здатен

окиснюватися на платинових нановолокнах при нижчому потенціалі, ніж на платиновому макроелектроді. У подальшому, в якості аналітичного відгуку використовували величину струму окиснення перекису водню при $E = +0,6$ В. Амперометричний відгук розробленого сенсору на глюкозу залежить від товщини електрогенерованої SiO_2 -ГО плівки. Для досягнення максимальної величини аналітичного сигналу оптимізовано умови одержання біокомпозитного покриття. Найкращий сигнал було одержано при тривалості електроосадження 3 секунди. Розроблено методику визначення глюкози за допомогою мережі платинових нановолокон, модифікованих плівкою SiO_2 -ГО. Градувальний графік лінійний у діапазоні концентрацій глюкози 0-7 мМ, межа виявлення складає 0,13 мМ.

Для створення чутливого елементу біосенсора на Д-сорбітол було одержано мережу вуглецевих нанотрубок на поверхні скловуглецевого електроду. Далі електрод модифікували SiO_2 плівкою з іммобілізованою Д-сорбітол дегідрогеназою за методом електроосадження. У якості аналітичного сигналу використовували струм окиснення НАДН, що утворюється в результаті ферментативної реакції окиснення Д-сорбітолу за наявності коферменту НАД^+ . У присутності вуглецевих нанотрубок підвищується чутливість визначення та зменшується потенціал детектування НАДН на 0,25 В порівняно з електродом без нанотрубок, що покращує селективність аналізу. Амперометричний відгук модифікованого електроду залежить від товщини шару вуглецевих нанотрубок та від тривалості електроосадження плівки SiO_2 . Оптимальна товщина шару нанотрубок знаходиться в діапазоні 70 – 90 нм. Було побудовано градувальний графік для визначення Д-сорбітолу за допомогою розробленого електроду. Діапазон лінійності лежить в межах 0-3,5 мМ, межа виявлення - 0,16 мМ Д-сорбітолу. Розроблений чутливий елемент біосенсора було використано для визначення Д-сорбітолу в об'єктах харчової та косметичної промисловості.

[1] R. Shacham, D. Avnir, D. Mandler, *Adv. Mater.* 11 (1999) 384-388.

[2] O. Nadzhafova, M. Etienne, A. Walcarius, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1189-1195.

[3] I. Mazurenko, M. Etienne, R. Ostermann, B.M. Smarsly, O. Tananaiko, V. Zaitsev, A. Walcarius, *Langmuir* 27 (2011) 7140-7147.

ВЛИЯНИЕ, ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПОВЕХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАДМИЯ

Малько А. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

01Mira@mail.ru

Многие вещества при введении в ту или иную гетерогенную систему обнаруживают тенденцию к самопроизвольному концентрированию на границе раздела фаз и снижают значение поверхностного натяжения, проявляя тем самым поверхностную активность. Эти вещества получили название поверхностно – активных веществ (ПАВ).

Среди разнообразных классов органических реагентов, используемых в анализе, исключительная роль принадлежит обширной группе ПАВ. Аналитические реакции элементов с реагентами, модифицированными ПАВ, превосходят лучшие из многих ранее известных реакций по пределу обнаружения и селективности. Прикладное использование ПАВ охватывает большинство современных физико-химических и некоторых физических методов анализа (атомная абсорбция), а также методы разделения и концентрирования (экстракция, хроматография), интенсивно применяются при пробоподготовке многокомпонентных образцов (нефтепродуктов и т.д.).

Дисперсный состав аэрозоля, получаемого с помощью пневматического распылителя, является одним из основных факторов, определяющих чувствительность пламенного атомно-абсорбционного анализа (ААС). Металлы определяют после эмульгирования с соответствующими ПАВ и прямого всасывания эмульсий в распылитель.

Цель данной работы: изучить влияние природы и концентрации ПАВ на аналитический сигнал при атомно-абсорбционном определении кадмия. В работе были использованы следующие ПАВ: Тритон X-100 (ККМ $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) с концентрациями $3 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$, $10 \cdot 10^{-4}$ моль/л; Бридж-35 (ККМ $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с концентрациями $1 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $7 \cdot 10^{-5}$, $10 \cdot 10^{-5}$ моль/л; Твин -20 (ККМ $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) с концентрациями $0,5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Эти концентрации ПАВ были выбраны потому, что в работах Штыкова С.А. указывается, что в области ККМ мелкодисперсные капли максимально насыщаются определяемым аналитом. Была приготовлена серия градуировочных растворов с массовой концентрацией ионов кадмия $1 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$, $10 \cdot 10^{-4}$ г/л. Параллельно были приготовлены растворы такой же концентрации кадмия на основе ПАВ, и измерены аналитические сигналы водных растворов и растворов на основе каждого из ПАВ. В результате установлено, что Твин-20 и Бридж-35 уменьшают аналитический сигнал, а Тритон X-100 максимально увеличивает аналитический сигнал в интервале концентраций ПАВ $(6-8) \cdot 10^{-4}$ моль/л. При этом чувствительность определения кадмия увеличивается в 1,25 раз.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ВОСХОДЯЩЕГО ЭЛЮИРОВАНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА НОРМАЛЬНО-ФАЗОВЫХ СОРБЕНТАХ

Марковский А. А., Ренкевич А. Ю., Бойченко А. А., Куликов А. Ю.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Markovskii.alex@mail.ru

Развитие практических применений любого метода химического анализа неразрывно связано с более глубоким пониманием его физико-химических основ. Это позволяет направленно подбирать оптимальные экспериментальные условия и заранее судить о применимости того или иного метода анализа для решения поставленных задач.

В отличие от газовой и жидкостной хроматографии, где поступление подвижной фазы обусловлено перепадом давлений на входе и выходе из колонки, движение растворителя в тонкослойной хроматографии (ТСХ) вызвано действием капиллярных сил. Подвижная фаза вначале заполняет более узкие капилляры, затем заполняются более крупные поры. В тонкослойной хроматографии движение фронта жидкости определяется квадратичной зависимостью, которая достаточно хорошо изучена. В литературе было отмечено, что сильное влияние на скорость хроматографирования оказывает вязкость подвижной фазы, в то время как поверхностное натяжение оказывает меньшее влияние; на скорость движения фронта подвижной фазы значительное влияние оказывает насыщение камеры.

В мицеллярной ТСХ, в отличие от нормально-фазовой ТСХ, отсутствует необходимость насыщать камеру, т.к. в качестве подвижных фаз используются водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) с концентрацией выше ККМ, без или с небольшими добавками органических растворителей. Солюбилизация добавок органических растворителей способствует уменьшению давления насыщенных паров модификатора над мицеллярным раствором и снимает необходимость насыщать хроматографическую камеру перед разделением.

Известно, что растворы поверхностно-активных веществ значительно влияют на величину поверхностного натяжения, потому оно в случае мицеллярной ТСХ должно оказывать значительный эффект на скорость движения подвижной фазы.

Для улучшения формы хроматографических пятен и увеличения эффективности разделения в мицеллярной тонкослойной хроматографии, также как и в мицеллярной жидкостной хроматографии, используют небольшие добавки органических растворителей, чаще всего алифатических спиртов или карбоновых кислот. Наиболее распространенными ПАВ в мицеллярной тонкослойной хроматографии являются катионные ПАВ, т.к. они способны сорбироваться на поверхности отрицательно заряженного силикагеля, значительно изменяя его свойства.

В работе были исследованы зависимости поверхностного натяжения, вязкости и плотности мицеллярных подвижных фаз содержащих 0.03 моль/л ЦПХ, от объемной доли модификаторов. В качестве модификаторов мицеллярных подвижных фаз использовались добавки этанола, 1-пропанола, 1-бутанола и 1-пентанола (от 0.5 % до 10% по объему). Также было исследовано влияние свойств подвижных фаз на движение азорубина и бриллиантового голубого в восходящем режиме мицеллярной тонкослойной хроматографии.

Показано, что вязкость мицеллярных подвижных фаз монотонно возрастает, а плотность уменьшается с увеличением объемной доли органического модификатора. Поверхностное натяжение растворов ЦПХ уменьшается при введении спиртов, что приводит к увеличению времени элюирования в мицеллярной ТСХ.

Значения факторов задерживания для азорубина и бриллиантового голубого практически не зависят от доли органического модификатора в подвижной фазе для всех спиртов, за исключением этанола. Модель Гиддингса удовлетворительно описывает движение подвижной фазы в МТСХ для элюентов с различной концентрацией ПАВ и долей модификатора.

[1] Boichenko, Alexander P. - Makhno, Iryna V. - Renkevich, Anton Yu. - Loginova, Lidia P.: The mobile phase motion in ascending Micellar thin-layer chromatography with normal-phase plates / Journal of Planar Chromatography 24 (2011) 6, 463–469.

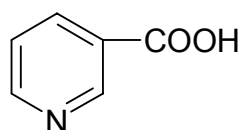
ІОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІКОТИНОВОЇ КИСЛОТИ

Мартиненко Л., Пашинова О. В., Ткач В. І.

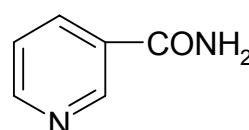
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

olga_pashinova@mail.ru

Нікотинова кислота належить до групи вітамінів, що існує вітамін у двох формах – безпосередньо нікотинова кислота та нікотинамід. Ці вітаміни попереджують важке захворювання – пелагру, яке пов'язано з нестачею деяких ферментів у організмі, а також з нестачею незамінної амінокислоти – триптофану.



Нікотинова кислота



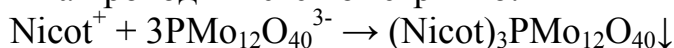
Нікотинамід

Рис. 1. Структурна формула нікотинової кислоти та нікотинаміду

Потенціометричний аналіз з використанням ІСЕ – один з найбільш перспективних сучасних аналітичних методів, тому розробка нових ІСЕ продовжує залишатись одним з найважливіших напрямків в аналітичній хімії. Більш глибоке вивчення впливу різних факторів на основні електродні властивості ІСЕ дає змогу враховувати їх для покращення характеристик електродів і прогнозувати електрохімічні властивості ІСЕ при їх розробці для нових класів речовин. Основні електродні характеристики ІСЕ – межа виявлення визначуваного іона, збереження Нернстівської залежності потенціалу від концентрації, діапазон лінійності відгуку, дрейф потенціалу та час життя ІСЕ. При розробці нових ІСЕ важливо визначити залежність електродних характеристик від різних факторів, таких як природа ЕАР, що використовується, розчинність її у воді, рН аналізованого розчину, полімерна матриця та властивості мембранного розчинника, склад визначуваного розчину.

Гетерополіаніони (ГПА) структури Кеггіна відомі як добрі аналітичні реагенти на нітрогеновмісні сполуки. При цьому вони утворюють з ними малорозчинні у воді стійкі сполуки з іонно-асоціативним характером зв'язку. Саме тому ГПА структури Кеггіна були обрані нами як аналітичні реагенти для визначення нікотинової кислоти.

У водному розчині при рН=4,0 реакція між нікотиновою кислотою та ГПА структури Кеггіна проходить стехіометрично:



Малорозчинна сполука нікотинової кислоти та ГПА структури Кеггіна була синтезована за стандартною методикою [1]. Дана сполука відповідає вимогам до електродноактивних речовин (ЕАР), що можуть бути використані для синтезу плівкової полівінілхлоридної мембрани ІСЕ - мала розчинність у воді та висока у органічних розчинниках. Тому на її основі були розроблені ІСЕ

на основі різних розчинників (дибутилфталат та діоктилфталат) та вивчені їх електродні характеристики в залежності від різних чинників (табл. 1).

Для зняття електродних характеристик готували стандартну серію розчинів, що містять ніотинову кислоту, в діапазоні концентрацій від 10^{-6} моль/л до 10^{-2} моль/л. Перед початком роботи ІСЕ вимочували в розчині з концентрацією, що відповідає середині діапазону визначуваних концентрацій ($10^{-3} - 10^{-4}$ моль-л).

Для вимірювань електрорушійної сили системи використовували наступну електрохімічну комірку:

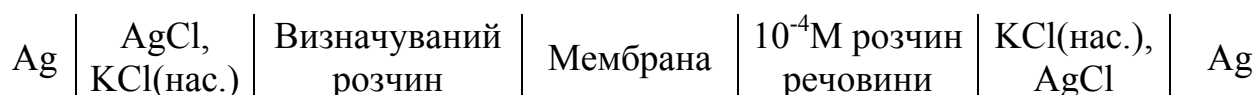


Табл. 1. Електродні характеристики ІСЕ, оборотних до ніотинової кислоти, в залежності від різних чинників

Розчинник	Маса ЕАР, г	S, мВ	Лінійність, моль/л
(Nicot) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀			
ДБФ	0,005	52	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$
	0,01	56	$1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-5}$
ДОФ	0,005	53	$1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-5}$
	0,01	58	$1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-5}$

Розроблені ІСЕ мають Нернстівський нахил близький до теоретичного для однозарядного катіону (на рівні 58-59 мВ) та зберігають лінійність в інтервалі концентрацій $10^{-2} - 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

На підставі результатів досліджень можна зробити висновок, що найкращі електродні характеристики розробленого ІСЕ спостерігаються при використанні як розчинника-пластифікатора – діоктилфталату, вмісті ЕАР в мембрані на рівні 0,01 г та рН=4,0.

Таким чином, розроблена методика іонометричного визначення ніотинової кислоти у субстанції, що характеризується чутливістю (до $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л), селективністю та експресністю.

[1] Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. – Дніпропетровськ: ДДУ, 1995. – 196 с

ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕМБРАННИХ СЕНСОРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МЕФЕНАМІНОВОЇ ТА ФЕНІЛАНТРАНІЛОВОЇ КИСЛОТ

Матвійчук О. Ю., Антал І. П., Кормош Ж. О., Шевчук Ю. В.
Волинський національний університет імені Лесі Українки
Oksana__M@ukr.net

Похідні фенілантранілової кислоти, зокрема мефенамінова кислота (МЕФ) та її натрієва сіль, знаходять широке застосування у фармації як нестероїдний протизапальний препарат (НПЗП) із слабо вираженою імуностимулюючою дією.

Широке застосування препаратів на основі мефенамінової кислоти у медичній практиці потребує регулярного контролю їх якості на усіх етапах виробництва і розповсюдження.

Тому нашою метою було розробити методики визначення МЕФ та фенілантранілової кислоти (ФАК), які задовольнятимуть вимоги експресності, простоти виконання аналізу, високої селективності та доступності за ціною. Для досягнення поставленої мети ми застосували потенціометрію.

Мефенамінова кислота (МЕФ, $C_{15}H_{15}NO_2$) має молекулярну масу 241,29 г/моль. Це білий або жовтуватий кристалічний порошок, слабо розчинний у воді. Температура плавлення мефенамінової кислоти рівна 230 °С [1]. Молекулярна маса N-фенілантранілової кислоти (ФАК, $C_{13}H_{11}NO_2$) рівна 213,23 г/моль, температура плавлення становить 182 – 185 °С. На вигляд це білий порошок, мало розчинний у воді проте добре розчиняється у спирті, лугах [2].

Розроблені потенціометричні мембранні сенсори, які базуються на використанні іонних асоціатів (ІА) мефенамінової та фенілантранілової кислот з основним барвником Метилловим фіолетовим у якості електроактивної речовини (ЕАР). При виготовленні мембрани застосовували полівінілхлорид, та пластифікатори: дибутилфталат, диоктилфталат, бибутилсебацінат, динонілфталат (ДНФ), трикрезилфосфат (ТКФ) згідно із рекомендаціями Муді [3]. Розчинником слугував тетрагідрофуран. Оптимізацію складу мембрани проводили шляхом дослідження впливу різного кількісного вмісту ЕАР та пластифікатора на відгук виготовлених сенсорів. Робочі та досліджувані розчини, що застосовувались для досліджень були приготовлені шляхом розчинення точних наважок ФАК та МЕФ у 1 М розчині NaOH з наступним додаванням універсальної буферної суміші кислот (0,04 М CH_3COOH , H_3PO_4 , H_3BO_3) для отримання рН 9 - 12.

У результаті досліджень було встановлено, що найкращі електрохімічні характеристики серед розроблених мефенамат-селективних сенсорів показав електрод пластифікований ТКФ із кількісним умістом в мембрані 65% від загальної маси. Оптимальна кількість ІА становить 4 – 8% (застосовували 6%). Калібрувальний графік визначення мефенамінової кислоти має нахил 85 мВ/рС, межі визначення МЕФ становлять $3 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М. Межа виявлення

запропонованого сенсора рівна $8 \cdot 10^{-5}$ М мефенамінової кислоти у досліджуваному розчині.

Для визначення фенілантранілової кислоти кращі результати показали мембрани пластифіковані ДНФ. Склад мембрани, що застосовувалась при виготовленні фенілантранілат-чутливого сенсора становить 6% ІА та 65% ДНФ від загальної маси мембрани. Проте суттєвого впливу на відгук ІСЕ із зміною вмісту іонного асоціату у мембрані у діапазоні 2 – 10% не спостерігалось. Виготовлений сенсор дає можливість кількісно визначати вміст ФАК у пробі у діапазоні $2 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М. Межа виявлення становить $5 \cdot 10^{-4}$ М фенілантранілової кислоти у досліджуваному зразку; крутизна електродної функції рівна 58 мВ/рС.

Встановлено, що для обох типів сенсорів зміна концентрації внутрішнього розчину порівняння не впливає на їх основні характеристики. Також розроблені сенсори дозволяють проводити безпомилкове визначення ФАК та МЕФ у присутності багатьох іонів: Cl^- , Br^- , F^- , I^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, S_2O_3^- , NO_3^- , бензоатів. Заважають визначенню саліцилати та іони подібної будови (МЕФ⁻, ФАК⁻).

Апробація результатів сенсорів при визначенні мефенамінової та фенілантранілової кислот у досліджуваних об'єктах показала високу точність і відтворюваність результатів. Відносне стандартне відхилення результатів визначення не перевищує 1,5 %.

[1] Фармацевтична хімія. / П.О. Безуглий, І. В. Українець, С.Г. Таран та ін. – Х.: НФАУ; Золоті сторінки, 2002. – 448 с.

[2] Справочник химика. / за ред. С.А. Зонис. – Л.: Ленинградское отделение Госхимиздата. – Т. 2. 1168 с.

[3] Moody G. C. A calcium-sensitive electrode based on a liquids ion exchanger in a poly(vinyl-chloride) matrix / G. C. Moody, R. B. Oke, I. D. R. Thomas // Analyst. – 1970. – Vol. 95. – P. 910 – 914.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАРГАНЦА

Морозова Г. И., Юрченко О. И., Титова Н. П.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

galya2806@yandex.ru

В связи с ростом требований к уровню определения микроколичеств металлов в новых материалах, качеству продуктов питания и питьевой воды все актуальнее становится проблема снижения нижней границы определения микроколичеств металлов и повышение точности методов их определения. Атомно-абсорбционная спектроскопия – один из основных методов определения микроколичеств металлов, в частности марганца, в сложных многокомпонентных системах. Марганец относится к промышленным ядам с резко выраженными токсическими свойствами.

Дисперсность состава аэрозоля, получаемого с помощью пневматического распылителя, является одним из основных факторов, определяющих чувствительность пламенного атомно-абсорбционного анализа. Одним из приемов, улучшающих дисперсность и чувствительность, является применение органических растворителей, уменьшающих вязкость и поверхностное натяжение. В настоящее время водно-органические среды заменяются растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ). ПАВ успешно применяются в атомно-абсорбционном анализе. Цель данной работы – повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения марганца путем химического модифицирования анализируемого раствора. Нами проведено систематическое исследование влияние природы и концентрации неионогенных ПАВ на величину аналитического сигнала при атомно-абсорбционном определении марганца. Проведено сопоставление полученных результатов.

На модельных образцах изучено влияние природы и концентрации Твин-20, Тритон X-100 и Бридж-35 на величину аналитического сигнала марганца. Исследовалось влияние концентрации ПАВ до точки ККМ, в точке ККМ и после точки ККМ. Аналитический сигнал измеряли на атомно-абсорбционном спектрометре С-115-М1 в пламени пропан-бутан-воздух при оптимальных параметрах определения марганца: аналитическая линия – 279.3 нм, ток лампы – 10 мА, ФЭУ – 1.3 кВ, ширина щели монохроматора – 0.1 нм. Продолжительность распыления растворов в атоизатор определялась достижением стабильного сигнала.

Показано, что Твин-20 понижает аналитический сигнал марганца, а Тритон X-100 и Бридж-35 повышают его. Максимальное повышение аналитического сигнала марганца достигается в области после точки ККМ при добавлении в анализируемые растворы Тритона X-100 с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ – $1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Показано, что применение Тритона X-100 повышает чувствительность атомно-абсорбционного определения марганца в 1.2 раза.

ОПТИМІЗАЦІЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ МЕТОДИК НА ОСНОВІ ДАНИХ ПРО ХІМІЧНІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ «АНАЛІТИЧНИЙ РЕАГЕНТ – ІОН МЕТАЛУ»

Мудрик О. І., Совин О. Р., Пацай І. О.

Львівський національний університет імені Івана Франка

mudrykoxana@gmail.com

Незважаючи на велику кількість робіт про дослідження комплексних сполук, що застосовуються в фотометричному аналізі, хімізм багатьох фотометричних реакцій до сьогоднішнього часу залишається невідомим, а повністю вивчених реакцій, мабуть, взагалі не існує. Дані про склад та стійкість комплексів, що утворюється в ході фотометричноактивних реакцій, дають цінну інформацію, що сприяє більш ефективній розробці методик визначення комплексоутворювачів.

З метою удосконалення точності спектрофотометричного визначення металів на основі їх продуктів взаємодії із барвниками в простих матрицях було розроблено ПЗ « β plot». В її основі лежать закон адитивності оптичних густин та рівняння, що описують рівноваги метал-барвник. Як вхідні дані необхідні класичні дані для градуйованого графіку та значення константи стійкості комплексу і дані про його склад. На даному етапі програма працює з даними лише при одній довжині хвилі. Передбачається, що за допомогою β plot можна покращити методики визначення у випадку утворення слабких комплексів та у випадку значного перекирвання спектрів вихідних реагентів та продуктів реакції.

З метою апробації програми на реальних об'єктах було вибрано системи Cu(II), Al(III), Fe(III) та Cr(III) з такими барвниками трифенілметанового ряду, як ксиленоловий оранжевий, еріохромціанін R та хромазуrol S. Визначенно їх оптимальні умови взаємодії. Для дослідження було обрано діапазон рН 3,0-6,0, оскільки в цих межах відповідне середовище можна створювати за допомогою ацетатного буферу, що не викликає побічних реакцій. Крім цього, вивчено кінетику взаємодії даних металів з барвниками та встановлено спектральні характеристики утворення комплексів при оптимальних рН в момент напівперетворення та виходу на насичення.

Склад комплексів було встановлено за допомогою методів ізомолярних серій та методу насичення. Для уточнення складу комплексу було створено програму «1:1 or 2:2» [1], математичний апарат якої базується на методі ізомолярних серій [2]. Програма знаходить у вільному доступі за запитом. Константи стійкості комплексів було знайдено з використанням даних з методу насичення та програми DATAN [3].

У результаті уточнено, що склад комплексів Cu(II)-KSO, Al(III)-KSO, Cr(III)-KSO, Al(III)-ECR, Fe(III)-ECR, Al(III)-XAS, Fe(III)-XAS, Cr(III)-XAS - 1:1, а комплексу Fe(III)-KSO та Cu(II)-XAS - 2:2. Зважаючи на попередні дослідження, знайдені в літературі, припускаємо, що для Fe(III) та Cu(II)

характерне утворення комплексів складу 2:2 з барвниками трифенілметанового ряду.

Дані про склад та константи стійкості комплексів було використано при оптимізації методик визначення відповідних металів за допомогою програми « β plot».

[1] Sovyn O. Software «1:1 OR 2:2» for Job's method/ O. Sovyn, I. Patsay, O. Mudryk //EUROanalysis 16. European Conference on Analytical Chemistry. Challenges in Modern Analytical Chemistry, 11-15 September 2011 – Belgrade, Serbia.

[2] Sayago A. Continuous variation data: 1:1 or 2:2 weak complexes? / A. Sayago, M. Boccio, A.G. Asuero // International Journal of Pharmaceutics - 2005 – 295 – P. 29-34

[3] <http://multid.se/datan.php>

БИНАРНОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ Fe(III), SO₄²⁻ И H₂S В ВОЗВРАТНЫХ ПОПУТНО-ПЛАСТОВЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Немец Н. Н., Падалко Е. И., Усенко А. Э., Пантелеймонов А. В., Решетняк Е. А.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Nemec_Nata@mail.ru

При добыче нефти и газа на поверхность поступают большие объемы высокоминерализованной попутно-пластовой воды. Утилизация этой воды на поверхности невозможна или требует высоких материальных затрат. Чтобы не нарушать природного гидродинамического равновесия, воду подготавливают, отстаивают и возвращают в недра глубоких горизонтов нефтегазовых месторождений. Химический состав возвратной воды должен соответствовать определенным нормируемым показателям, в частности, содержание Fe(III) не должно превышать предельную концентрацию ($c_{\text{пред}}$) 10 мг/л, сульфатов — 500 мг/л, растворенного сероводорода — 15 мг/л [1].

В данной работе для экспресс-контроля Fe(III), SO₄²⁻ и H₂S в возвратной попутно-пластовой воде предложено применять бинарное тестирование с использованием только одного образца сравнения. Сопоставляя сигналы от контрольного образца и образца сравнения, можно судить лишь о том, превышает или нет содержание аналита в контрольной пробе предельную нормируемую концентрацию. Уровень пороговой концентрации в тест-образце сравнения ($c_{\text{сравн}}$) должен быть задан ниже $c_{\text{пред}}$ настолько, чтобы вероятность пропуска нежелательных результатов (проб воды с содержанием аналита выше $c_{\text{пред}}$) не превышала заданную, например, 5%.

Для оценки $c_{\text{сравн}}$ применяли статистический подход: 1) готовили нормируемый тест-образец, отвечающий нормируемой предельной концентрации аналита $c_{\text{пред}}$, и образцы с меньшими концентрациями (образцы сравнения); 2) выявляли интервал ненадежности — область концентраций аналита, в которой частота обнаружения различий сигналов от образца сравнения и нормируемого образца, $P(c)$, менялась от 0 до 1; 3) выявленный интервал ненадежности разбивали на k уровней концентраций и для каждого значения c_k получали по 45-55 результатов трех серий наблюдений; 4) вычисляли частоты обнаружения различий в окраске (мутности) образцов для концентрации c_k в каждой серии $P(c_k) = n_k / N_k$, где n_k — число положительных ответов наблюдателей, N_k — общее число испытаний в серии; 5) усредняли значения частоты по сериям, вычисляя $\overline{P(c_k)}$ и стандартное отклонение частоты; 6) используя статистические критерии, проверяли соответствие эмпирической зависимости $\overline{P(c_k)}$ (кривой эффективности) математическим функциям известных распределений; 7) выбрав вид распределения, при доверительной вероятности $P(c) = 0.95$ вычисляли значение $c_{\text{сравн}}$.

Выбирая тест-систему для создания образца сравнения, исходили из следующих требований: сорбент и реагенты должны быть доступны;

наблюдатель должен обнаруживать различие в интенсивности окраски (мутности) тест-средств вблизи нормируемой концентрации; интервал ненадежности должен быть достаточно узким. В качестве тестовой для скрининга железа(III) выбрана реакция взаимодействия Fe(III) с KSCN, иммобилизованным на пенополиуретане. Таблетки ППУ пропитывали концентрированным раствором KSCN в присутствии H₂SO₄ (pH 2), сушили на воздухе, погружали в исследуемый раствор, удаляли из таблеток пузырьки воздуха и быстро извлекали из раствора. Белые таблетки окрашивались в красный цвет. Выявленный интервал ненадежности отвечал содержанию Fe(III) от 10,00 до 9,50 мг/л, кривую эффективности лучше описала функция экспоненциального распределения, найденное значение пороговой концентрации Fe(III) в образце сравнения соответствует $c_{\text{сравн}}=9,63$ мг/л.

Для экспресс-контроля сульфатов и сероводорода выбрали тест-системы на основе стабилизированной суспензии BaSO₄, MnS и CdS соответственно. В качестве стабилизатора суспензии сульфата бария использовали солянокислый спиртовой раствор глицерина, содержащий мелкодисперсную взвесь BaSO₄ (pH 2,5). Для стабилизации суспензий MnS и CdS применяли растворы крахмала и желатина, поддерживая значение pH 10 раствором щелочи. Растворы суспензий переливали в пробирки, мутность суспензии оценивали на черном фоне при боковом рассеянном дневном освещении. Концентрация сульфат-ионов в выявленном интервале ненадежности менялась от 500 до 400 мг/л, сульфид-ионов — от 15,0 до 10,8 мг/л. Вычисленное на основе кривой эффективности значение $c_{\text{сравн}}$ для сульфатов составило 407 мг/л, для сероводорода — 11,6 мг/л.

Были протестированы пробы возвратной попутно-пластовой воды из районов газодобычи Харьковской области. Правильность полученных результатов была доказана методом спектрофотометрии.

[1] СОУ 90.0-30019775-041:2005. Охорона природи. Поводження з відходами. Захоронення стічних вод у надра з використанням нафтогазових свердловин. - Київ, 2005. - 39 с.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЛЕЧЕБНЫХ ГЛИН

*Новиков Д.О., Лонгус К.С., Островерх А.И., Корнус И.В., Мельник Ю.В.,
Стариков И.В., Грицаенко С.В., Могилевский В.Н., Мельник А.Ю., Аргунов О.Н.,
Мельник В.В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
simpleassespl@gmail.com

Как известно, глины имеют сильнодействующие лечебные свойства и широко распространены в природе. Углубленное изучение свойств зеленых глин дает возможность создавать новые комбинированные препараты, которые значительно повышают эффективность их применения. Имея одни из самых лучших абсорбционных свойств, глина полностью удовлетворяет требованиям относительно ее использования в сфере очистки окружающей природной среды.

На сорбционные способности природных глин обращали внимание и ранее, но их использование не было распространено.

Глина, как природное соединение – универсальна: антитоксичность, богатое минеральное содержание и указанные выше сорбционные свойства, сами по себе, предполагают ее более широкое применение. По обилию минеральных составляющих глина превосходит и овощи, и фрукты, а абсорбирующие свойства глины позволяют ей выводить из организма патогенные вещества.

Разработаны и аттестованы методики определения микроэлементного состава лечебных глин. Они применяются для определения содержания Fe, Co, Zn, Al, Cu в глинах. Эти данные позволяют четко контролировать и регулировать концентрацию основных компонентов лекарственных препаратов.

Разработанные методы отличаются от существующих своей экспрессностью, селективностью и высокой точностью. С помощью Q-критерия нами был проведен сравнительный анализ результатов, полученных методом атомной и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Установлено, что результаты принадлежат к одной генеральной совокупности и не отягощены систематическими погрешностями.

Начаты исследования по определению ионного состава глин различных месторождений; применение глин и комбинированных препаратов при лечении различных патологий, а также при дезактивации объектов окружающей природной среды от определенных биологических агентов и изучение возможности применения глин для профилактики и лечения определенных инфекционных заболеваний животных.

Были решены следующие задачи:

- оптимизированы условия сорбционного концентрирования примесей из глиняных вытяжек и полученные результаты применены для разработки методики сорбционно - рентгенофлуоресцентного анализа зеленых глин;

- предложены способы получения излучателей для рентгено-флуоресцентного анализа глиняных вытяжек, которые обеспечивают необходимую воспроизводимость результатов анализа;
- решена задача получения адекватных градуировочных образцов для анализа глины;
- оценены метрологические характеристики методик.

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

Одноволова А. М., Чернышева О. С.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

sashka-2012@mail.ru

Домперидон – 5-хлоро-1-(1-[3-(2,3-дигидро-2-оксо-1Н-бензимидазол-1-ил)пропил]-4-пиперидинил)-1,3-дигидро-2Н-бензимидазол-2-он ($C_{22}H_{24}ClN_5O_2$), принадлежит к группе лекарственных средств, применяемых в лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта, а так же является антагонистом дофаминовых рецепторов. Домперидон обладает низкой растворимостью в воде (1 мг/л). В литературе описаны попытки увеличить его растворимость за счет образования растворимых комплексов с циклодекстринами, диспергирования в поливинилпирролидоне [1,2].

В данной работе протолитические свойства домперидона исследовали в среде мицелл ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ): додецилсульфата натрия (ДСН) и цетилпиридиния хлорида (ЦПХ). Мицеллы ПАВ в значительной степени солюбилизуют домперидон: в растворе 0.05 моль/л ПАВ растворимость домперидона увеличивается в 500 раз в случае ЦПХ и в 800 раз в случае ДСН. Протолитические свойства домперидона обусловлены наличием в его молекуле пяти атомов азота, два из которых являются донорами протона. Кисотно-основные равновесия домперидона мало изучены. В данной работе методом потенциометрического титрования установлено, что при добавлении NaOH к раствору домперидона в среде мицелл ЦПХ pH изменяется немонотонно с увеличением объема добавляемой щелочи, что может быть связано с неустойчивостью домперидона в данных условиях.

Спектральные свойства домперидона исследовались в мицеллярных растворах с концентрацией ПАВ 0.05 моль/л при pH = 6–13. В мицеллярных растворах ДСН максимум поглощения домперидона не изменялся по сравнению с водными растворами, наблюдался при длине волны 284 нм и не менял своего положения с изменением pH среды. В среде мицелл ЦПХ отмечен батохромный сдвиг максимума поглощения относительно водного раствора и среды мицелл ДСН. Коэффициенты молярного поглощения домперидона значительно увеличиваются при переходе от мицеллярных растворов ЦПХ к растворам ДСН.

[1] Preparation and characterization of domperidone- β -cyclodextrin complexes prepared by kneading method / Gaurav Swami, Koshy M K, Manisha Pandey, Shubhini A Saraf // International Journal of Advances in Pharmaceutical Sciences. – 2010. – Vol. 1. – P. 68-74.

[2] Dissolution enhancement of domperidone using water soluble carrier by solid dispersion technology / D. N. Venkatesh, S. Sangeetha, M.K. Samanta [et al.] // International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology. – 2008. – V. 1. – No. 3. – P. 221-226.

ОСОБЕННОСТИ ВАЛИДАЦИИ МЕТОДИК СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Осипов А. В., Юрченко О. И.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

artur.v.osipov@gmail.com

В настоящее время фармацевтические предприятия Украины стремятся привести существующие производственные процессы в соответствие международным стандартам надлежащей производственной практики (GMP). Данные стандарты предъявляют высокие требования к обеспечению качества лекарственных средств при их разработке, производстве и контроле.

В соответствии с требованиями GMP относительно валидации аналитических методик, в том случае, если используемые методики контроля качества лекарственных препаратов не включены в Государственную Фармакопею Украины, Европейскую Фармакопею или в другую соответствующую Фармакопею, они должны пройти валидацию.

Валидация аналитической методики – это экспериментальное доказательство того, что данная методика применима для решения поставленных задач. В ходе валидации необходимым является установление и устранение всех возможных источников погрешностей, а также доказательство того, что результаты анализа полностью прослеживаемы по отношению к используемым стандартам. Набор исследуемых валидационных характеристик зависит от типа и цели применения аналитической методики.

В данной работе были изучены методы расчета основных валидационных характеристик, рекомендуемые Государственной Фармакопеей Украины для методик количественного определения. Были исследованы правильность, прецизионность, специфичность, диапазон применения и линейность для методики спектрофотометрического определения никотиновой кислоты, которая будет использоваться для контроля качества производства инъекционных препаратов. На основании полученных результатов можно говорить о применимости данной методики для экспрессного определения содержания действующего вещества в препарате и необходимости ее использования в аналитической практике.

ЗАСТОСУВАННЯ БІФУНКЦІОНАЛЬНОГО ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНОГО SiO₂ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ ХРОМВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД З ГАЛЬВАНІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ м. КИЄВА

Райлян С. М., Зайцева Н. В., Зайцев В. М.

Київський національний університет

імені Тараса Шевченка,

railian_svetka@ukr.net

В градації екоотоксикантів, промислові хромвмісні відходи гальванічних підприємств, відносять до першого класу токсичності. Саме тому ставляться високі вимоги до якості очистки цих вод та рівня вмісту Cr(VI) у стічних водах. Недоліками класичного методу визначення хрому у водних розчинах дифенілкарбазидом є його неселективність у разі присутності (а) потенційних відновників, що швидко реагують із Cr(VI) у сильноокислому середовищі, притаманним для цієї реакції, або (б) речовин що поглинають при 540 нм. Для якісного визначення та специфікації хрому запропоновано методики з використанням іонообмінної хроматографії [1] та твердофазної екстракції [2]. Також описано нетривіальний підхід до твердофазної екстракції хрому завдяки використанню біфункціональних адсорбентів [3,4], що здатні відновлювати Cr(VI) і зв'язувати його на поверхні у вигляді малотоксичного Cr(III).

В даній роботі нами використано таку варіацію двостадійної твердофазної екстракції, з урахуванням можливості наступного визначення хрому у фазі сорбенту спектрометричними методами аналізу. Для цього ми використали біфункціональний адсорбент на основі кремнезему модифікований одночасно меркаптопропільними групами (-SH), що здатні відновлювати Cr(VI), та групами етилендіамінтриоцтової кислоти (-ED3A), які утворюють міцний забарвлений комплекс з Cr(III). Були підібрані умови для оптимальної сорбції хрому у динамічних умовах, а саме: оптимальний рН сорбції (2,5), наважка сорбенту (100 мг), ефективний об'єм концентрування для данної колонки (25 мл) та швидкість пропускання розчину (1 мл/хв). Визначення кількості та форми адсорбованого металу в матриці сорбенту проводили методами рентгеноструктурного флуоресцентного аналізу (РСФА) та молекулярної спектроскопії дифузного відбиття. Встановлено діапазон лінійності сигналу спектрів РСФА відносно кількості адсорбованого хрому. Досліджено відтворюваність запропонованої методики.

Проведений моніторинг вмісту Cr(VI) у стічних водах підприємств Києва (ВАТ «Завод «Квазар», ЗАТ «Київське центральне конструкторське бюро арматуробудування», Казенний завод «Радіовимірювач», ВАТ «Київський електровагоноремонтний завод», ВАТ «Київський радіозавод» та Київський УВП-3 УТОС), що використовують методи гальванічного нанесення хромвмісного покриття. Вміст хрому у стічних водах контролювали до та після обробки води на очисних спорудах підприємств. Максимальна концентрація до очистки складала 1 мг/л, а після очистки не перевищувала норм ГДК. Стічні

води цих підприємств були також проаналізовані на вміст в них таких металів як Cu, Ni, Fe, Zn, Al.

[1] United States Environmental Protection Agency, Method 7199, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 1996.

[2] A.N. Anthemidis, G.A. Zachariadis, J.-S. Kougoulis, J.A. Stratis, Flame atomic absorption spectrometric determination of chromium(VI) by on-line preconcentration system using a PTFE packed column, *Talanta* 57 (2002) 15.

[3] Deshpande, K.; Cheung, S.; Rao, M. S.; Dave, B. C. Efficient sequestration and reduction of hexavalent chromium with organosilica sol-gels. *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 2997.

[4] N. Shevchenko, V. Zaitsev, A. Walcarius, Bi-functionalized mesoporous silicas for Cr(VI) reduction and concomitant Cr(III) immobilization, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6922-6928.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЦИКЛАМАТУ ЧЕРЕЗ ПРОДУКТ ЙОГО ДЕКТРУКЦІЇ

Рибалко О. О., Пашинова О. В., Ткач В. І.

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

Синтетичні підсолоджувачі використовуються в харчових продуктах для заміни цукру (в діабетичній продукції) та для зниження калорійності продуктів та напоїв (аспартам, циклакат, сахарин, ацесульфам калію). Циклакат в основному використовується в суміші з сахарином для нівелювання його металічного присмаку.

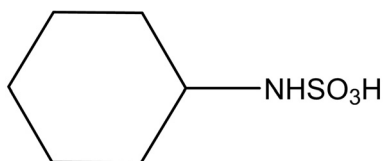
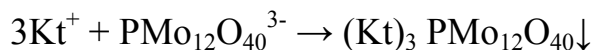


Рис. 1 Структурна формула підсолоджувача циклакат

Нами був розроблений альтернативний метод визначення підсолоджувача циклакат методом амперометричного титрування. В якості аналітичного реагенту нами була обрана 12-молібдофосфатна (МФК) гетерополікислота – представник гетерополікислот (ГПК) структури Кеггіна, так як ГПК є добрими аналітичними реагентами на синтетичні нітрогеновмісні сполуки.

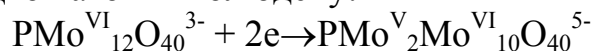
При вивченні реакції взаємодії безпосередньо циклакату та МФК було встановлено, що дані сполуки не взаємодіють у водному середовищі. Саме тому нами була проведена часткова хімічна деструкція підсолоджувача в оцтовокислому середовищі в присутності нітриту натрію. Отримана сполука в подальшому взаємодіяла з надлишком солі барію з утворенням стійкої катіонної комплексної частки $(\text{Cycl-Ba})^{2+}$.

Вивчення взаємодії комплексної частки з МФК показало, що вони стехіометрично взаємодіють у водному середовищі при $\text{pH}=5,0-7,0$ за наступною схемою:



Склад отриманої сполуки був досліджений спектрофотометричними методами (метод насичення та ізомолярних серій). За результатами досліджень було встановлено, що катіонна комплексна частка взаємодіє з МФК у співвідношенні $[\text{Cycl-Ba}^{2+}]:[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]=3:2$.

Вольтамперометричне вивчення МФК та катіонної комплексної частки показало, що в інтервалі від $(-0,5)$ В до $(+0,5)$ В катіонна комплексна частка з барієм не є електроактивною, в той час як ГПК дає чітку хвилю електровідновлення двох атомів молібдену:



Виходячи з того, що титрант є електроактивною речовиною, можливе визначення циклакату через продукт його деструкції методом амперометричного титрування водним розчином ГПК з індикацією точки

еквівалентності по збільшенню сили струму електровідновлення гетерополіаніона. Отримані дані наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 Результати визначення цикламату через продукт його деструкції в субстанції методом амперометричного титрування

Досліджуваний зразок	Вміст підсолоджувача, мг	$x \pm \delta$, мг	S_r
Субстанція цикламату	17,90	$17,90 \pm 0,15$	0,01

Крім того, розроблена методика була апробована на промислових зразках – рідкий підсолоджувач Milford Süss та таблетований підсолоджувач Cologran (дані підсолоджувачі містять у своєму складі цикламат та сахарин). Отримані дані наведені в табл. 2.

Таблиця 2 Результати визначення цикламату через продукт його деструкції в промислових зразках методом амперометричного титрування

Досліджуваний зразок	Вміст підсолоджувача, мг	$x \pm \delta$, мг	S_r
Milford Süss	10,800	$10,720 \pm 0,390$	0,034
Cologran	10,80	$10,80 \pm 0,18$	0,02

Отримані дані свідчать про те, що розроблена методика є чутливою ($C_{\min} = 10^{-4}$ моль/л), селективною та експресною, що дозволяє використовувати її для визначення кількісного вмісту цикламату через продукт його деструкції у субстанції та промислових зразках.

РОЗРОБКА МЕТОДИКИ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ САХАРИНУ ЧЕРЕЗ ПРОДУКТ ЙОГО ДЕСТРУКЦІЇ МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Різун Т. О., Пашинова О. В., Ткач В. І.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

olga_pashinova@mail.ru

Сахарин – білий кристалічний порошок, майже нерозчинний у воді, але розчинний у концентрованих мінеральних кислотах. Стабільний, в тому числі при високотемпературній обробці продуктів. Температура топлення сахарину складає по різним даним від 220 °С до 244 °С.

В харчовій промисловості сахарин використовується як заміник цукру, так як він є більш солодким, ніж цукор у 350-400 разів. Сахарин використовують у виробництві печива, вафель, солодких газованих та негазованих напоїв, соків та навіть рибних консервів, використовують його також при виготовленні зубної пасти. Металічний присмак, що спостерігається, можна нівелювати у суміші з цикламом. Також підсолоджувач використовується фармацевтичній промисловості в якості допоміжної речовини для підсолодження пігулок, сиропів та ін.

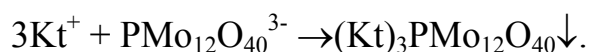
З наукової літератури відомі наступні методи визначення сахарину: омилення з хлористоводневою кислотою. При цьому утворюється сіль амонію, що визначають по реакції з реактивом Неслера. Крім того сахарин можна визначати за допомогою тонкошарової та високоефективної рідинної хроматографії, методом капілярного ізотахофорез та спектрофотометричними методами. Однак недоліками перелічених методів є багатостадійність експерименту, велика похибка (непряме визначення сахарину через амонійну сіль) та коштовність обладнання.

Таким чином, актуальною аналітичною проблемою є розробка нових альтернативних способів кількісного визначення сахарину, які відзначаються необхідними аналітичними та метрологічними параметрами, експресністю та простотою обладнання.

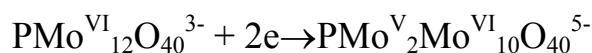
Кількісне визначення підсолоджувача проводили методом амперометричного титрування, який базується на реакції взаємодії між продуктом деструкції сахарину та гетерополіаніоном 12-молібдофосфатної кислоти (ГПК) з утворенням малорозчинної сполуки іонного типу.

Авторами були проведені дослідження, в результаті яких було встановлено, що сахарин безпосередньо не взаємодіє з ГПК у кислому середовищі. Тому була проведена деструкція сахарину кип'ятінням з хлористоводневою кислотою та утворенням солі амонію, яка взаємодіє з ГПК з утворенням стійкого іонного асоціату.

Реакція взаємодії між гетерополіаніоном $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ і продуктом деструкції підсолоджувача, проходить стехіометрично в водному середовищі при $\text{pH}=1,0-3,0$ з утворенням стійкого іонного асоціату малорозчинної сполуки:



При поляризації електрода в інтервалі від +0,5В до -0,5В іон амонію є неелектроактивним, в той час як гетерополіаніон 12-молібдофосфатної гетерополікислоти (ГПК) дає чітку хвилю електровідновлення двох атомів молібдену:



Виходячи з того, що титрант є електроактивною речовиною, можливе визначення сахарину методом амперометричного титрування водним розчином ГПК з індикацією точки еквівалентності по збільшенню сили струму електровідновлення гетерополіаніона.

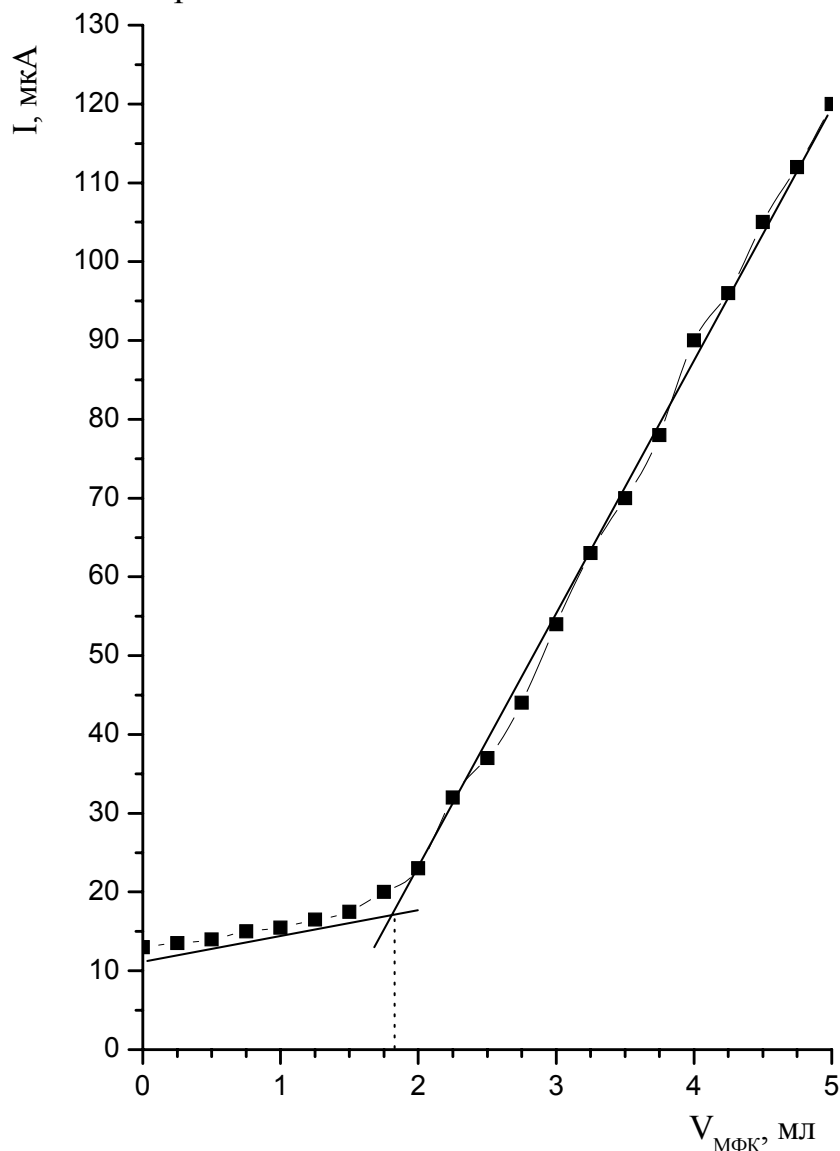


Рис. 1 Крива амперометричного титрування продукту деструкції сахарину 12-молібдофосфатною гетерополікислотою ($C_{\text{Sac}}=C_{\text{ГПК}}=10^{-3}$ моль/л, $\text{pH}=2,0$, $V_{\text{ал}}=5,0$ мл)

Експериментально отримані дані співпадають з теоретичними. Тому розроблена методика може бути використана для визначення кількісного вмісту сахарину через продукт його деструкції у субстанції та промисловій продукції.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ КАРБОНАТВМІСНИХ ОКСИД/ГІДРОКСИДНИХ АДСОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ФЕРУМУ І ЦЕРІЮ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО ШКІДЛИВИХ АНІОНІВ

Романовська Н. І., Герда В. І.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
nat.romanovska@gmail.com

Одним з напрямків, який зараз активно розвивається є розробка ефективних біметалічних оксид/гідроксидних адсорбентів для очистки питної води. Забруднення водойм шкідливими і токсичними аніонами є серйозною загрозою для навколишнього середовища та екології в цілому.

Мета даної роботи пов'язана з розробкою та пошуком нових селективних аніон-обмінних адсорбентів створених на змішаних оксид/гідроксидах феруму й церію, які дозволяють ефективно і селективно вилучати токсичні окси- і галогенід-аніони при очищенні питної води.

В зв'язку з цим, було проведено гідротермальний синтез низки нових біметалвмісних Fe- Ce оксид/гідроксидів гомогенним співосадженням Fe(II) і Ce(III) із відповідних водних розчинів солей з різним мольним співвідношенням Fe(II)/Ce(III)=1/2, 1/1 і 2/1 в присутності сечовини, які в подальшому піддавали термічній обробці при 80 °С і 300 °С. Таким чином також були отримані монометалвмісні оксид/гідроксиди феруму і церію.

Синтезовані адсорбенти були охарактеризовані за допомогою елементного аналізу, методами РФА й ІЧ-спектроскопії, XANEX, а також адсорбцією N₂ при -196 °С. Встановлено, що отримані адсорбенти мають мікро-мезопористу структуру, з незначним вкладом мікропор і середнім діаметром мезопор 3.7÷3.9 нм. При цьому зразки оброблені при 300 °С, на відміну від оброблених при 80 °С характеризуються більшим вкладом мікропор і S_{ВЕТ}. Дані РФА свідчать про різний ступінь кристалічності, а їх фазовий склад практично не відрізняється, незважаючи на різне співвідношення феруму і церію, які містяться в зразках. Також встановлено, що крім оксид/гідроксидних фаз зразки містять незначну кількість FeCO₃ CeOHCO₃. За даними XANEX ступінь окиснення Ce складає +3 і +4, відповідно, для зразків оброблених при 80 °С и 300 °С. В той же час, всі зразки містять Fe переважно в ступені окиснення +3.

Синтезовані зразки оксид/гідроксидів були протестовані на здатність вилучати з водних розчинів такі токсичні аніони як: F⁻, Br⁻, BrO₃⁻, CrO₄²⁻, HAsO₄²⁻ і H₂PO₄⁻. Адсорбційні тести показали, що при початковій концентрації аніонів 200 ppm при завантаженні адсорбента 2 г/л і рН=6.5÷7.0 адсорбційна ємність склала від 24.6 до 56.8 мг/г по F⁻, 23.7÷110.6 мг/г по As(V), 5.2÷69.1 мг/г по P(V) і 10.7÷28.6 мг/г по Cr(VI). Серед синтезованих адсорбентів, найбільш ефективним виявився зразок з співвідношенням Fe/Ce=2:1.

На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що змішані оксид/гідроксиди на основі Fe(II,III) і Ce(III,IV) синтезовані в гідротермальних умовах з додаванням сечовини, продукти термогідролізу якої виступають осаджуючими реагентами, є потенційними для вилучення з води низки токсичних аніонів.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕТАИНОВОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В ВИДЕ ИОННОГО АССОЦИАТА С БРОМФЕНОЛОВЫМ СИНИМ В ХЛОРОФОРМЕ

Рубайло А. Ю., Дрозд А. В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

drozd@univer.kharkov.ua

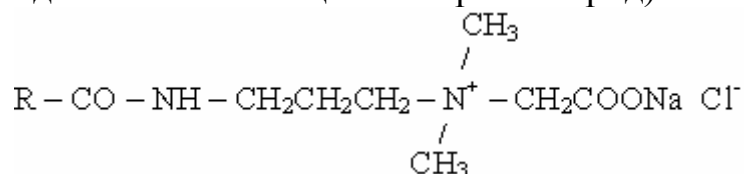
Бетаиновые поверхностно-активные вещества (ПАВ) в водном растворе образуют анионные, катионные и цвистер-ионные поверхностно-активные частицы.

Для человеческого организма бетаиновые ПАВ наиболее экологичны среди других классов по токсичности,

В последние бетаиновые ПАВ широко применяются в моющих средствах (шампунь, гели для душа и другие средства гигиены).

Широкое использование этих ПАВ приводит к потребности контроля состава, как моющих средств так и партий индивидуальных бетаиновых ПАВ при закупке или продажи.

Наиболее часто используется бетаиновое ПАВ – кокамидопропилбетаин. (кокамидопропил-ди-метил-аминоацетат натрия хлорид)



Цвистер-ионный характер бетаины имеют в диапазоне pH=5-9. При более низких pH образуется катионное ПАВ, а при более высоких – анионное. Наша попытка определить кокамидопропилбетаин экстракцией в CCl₄ как ассоциата с катионо-красителем (родамин 6Ж) при pH=9,5 не привела к получению линейной градуировочной зависимости, вследствие частичной экстракции карбинольной формы красителя. Было также отмечено образование пленки на разделе фаз, содержащее частично и бетаиновое ПАВ.

Использование кислой среды (pH<5) позволяет проводить экстракцию в виде ассоциата катионного бетаинового ПАВ с анионным красителем. В качестве анионного красителя использовали бромфеноловый синий.

Была получена зависимость светопоглощение ионного ассоциата от pH. Полная экстракция ассоциата проявляется в узком диапазоне pH. В условиях максимального выхода экстракта проведено измерение градуировочной зависимости: светопоглощение от концентрации кокамидопропилбетаина.

Коэффициент поглощения ионного ассоциата в хлороформе $\epsilon = 7410 \text{ см}^2 \cdot \text{л} / \text{моль}$. Для использования в лабораторной практики разработанной методики необходимо дополнительно разработать методику разделения анионного и бетаинового ПАВ, поскольку при совместном их присутствии в кислой среде они образуют ионный ассоциат между собой. Это в свою очередь приводит к искажению результатов определения кокамидопропилбетаина.

ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ ТРИМЕБУТИНУ МЕТОДОМ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЕНТАФТОРФЕНІЛЬНОЇ НЕРУХОМОЇ ФАЗИ

Сиротчук О. А.¹, Дідух І. Р.²

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

² ДП «Центральна лабораторія з аналізу якості лікарських засобів
і медичної продукції»
Syrotchuk@gmail.com

У фармацевтичному аналізі найчастіше застосовують метод оберненофазної рідинної хроматографії з використанням неполярних нерухомих фаз. Недоліком таких фаз є вплив підложки на якість хроматографічного розділення, форму піку і ефективність хроматографічної колонки. Нерухома фаза з привитими пентафторфенілпропільними (PFP) групами відрізняється від неполярних нерухомих фаз для оберненофазної рідинної хроматографії тим, що за рахунок своєї хімічної природи забезпечує альтернативні до алкільних фаз взаємодії з аналітами. Наявність додаткових механізмів утримування забезпечує аналогічну неполярним фазам селективність хроматографічного розділення сполук при меншому впливі підложки. Зокрема, хроматографування речовин, для яких на алкільних фазах необхідним є використання іон-парних реагентів для отримання задовільної форми піку або оптимізації утримування, на PFP-фазі можна здійснювати без застосування іон-парних реагентів та за короткий час хроматографування.

Особливості розділення на PFP-фазі порівняно з неполярними за нашими припущеннями зумовлені також тим, що, виходячи з наявності полярних та π - π взаємодій з нерухомою фазою, на характеристики утримування значно менше впливають зміни окремих параметрів хроматографічної системи, наприклад, рН рухомої фази, кількість компонентів в буферах. Таким чином, методики з використанням PFP-колонки повинні відзначатися підвищеною робастністю порівняно з методиками, в яких використовуються неполярні нерухомі фази.

Тому метою даної роботи було порівняльне дослідження поведінки речовин різної хімічної природи в залежності від рН рухомої фази на октадецилсилільній (C18), фенілпропілсилільній (Phenyl) і PFP-колонках.

Об'єктом вказаного дослідження була модельна суміш, що містить тримебутин, метилпарабен, пропілпарабен, галову кислоту та 4-гідроксибензойну кислоту. В роботі використовували рідинний хроматограф Agilent 1100 з діодно-матричним детектором, реагенти для рідинної хроматографії фірми Merck, колонки 1 – Luna C18(2) 250*4.6мм (5 мкм), 2 – Ascentis Phenyl 250*4.6 мм (5 мкм), 3 – Curosil PFP 250*4.6 мм (5 мкм).

Склад модельної суміші був обраний з метою дослідження поведінки сполук різної хімічної природи на PFP-колонці та необхідності розробки методики для одночасного кількісного визначення тримебутину, метилпарабену, пропілпарабену в медичних препаратах.

Порівняння хроматографічної поведінки вказаних сполук при використанні нерухомих фаз з привитими октадецилсилільними, фенільними та пентафторфенільними групами проводилось на модельних сумішах в залежності від рН рухомої фази, значення якого змінювалось від 2 до 7.

При порівнянні поведінки парабенів та галової кислоти (домішки тримебутину) фактор утримування (k) в залежності від рН практично не змінювався. При збільшенні значення рН k парагідроксибензойної кислоти дещо зменшувався, а тримебутину – значно збільшувався. Така залежність k від рН спостерігалась для всіх колонок (рис. 1).

При дослідженні k парагідроксибензойної кислоти та тримебутину (органічна кислота і основа відповідно) (рис.2) на різних колонках виявлено, що ця характеристика найменше змінюється із зміною рН для PFP-колони.

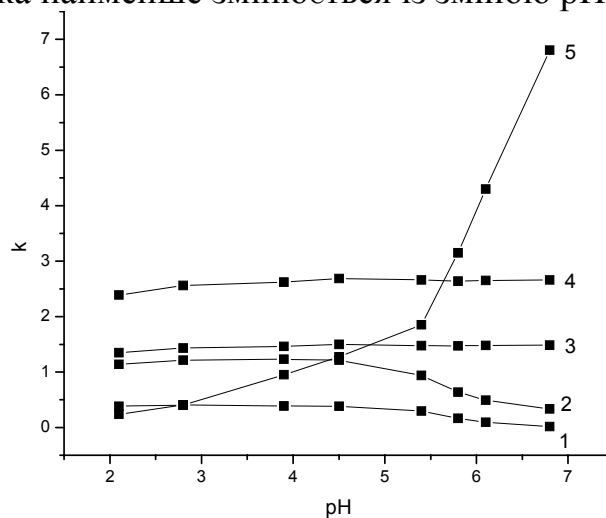


Рис. 1. Залежність k від рН на PFP-колонці для речовин: 1-галова кислота, 2-парагідроксибензойна кислота, 3-метилпарабен, 4-пропілпарабен, 5-тримебутин.

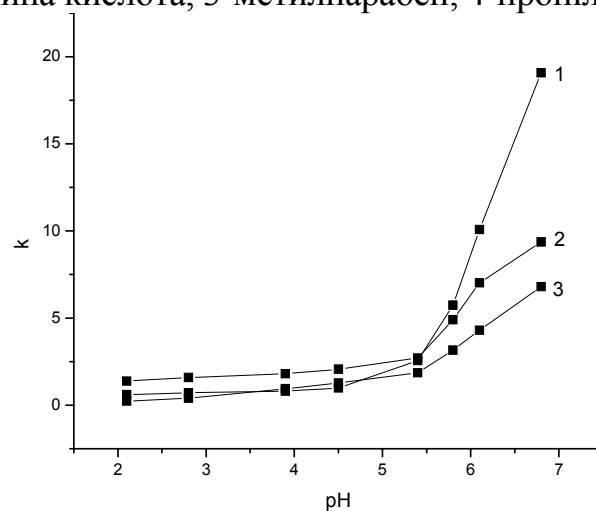


Рис.2. Залежність k від рН для тримебутину на 1-C18, 2- Phenyl, 3- PFP.

Таким чином, на модельних сумішах досліджено зміну факторів утримування тримебутину, парабенів та їх домішок на різних колонках в залежності від рН рухомої фази. Показано, що найменше фактори утримування змінюються на PFP-колонці. Це свідчить про перспективність її використання для розробки методик аналізу лікарських засобів, що містять тримебутин і консерванти.

ХЕМОМЕТРИЧЕСКИЕ И СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ОВОЩЕЙ

Следзевская А. Б., Пушкарева Я. Н., Семибратова П. В., Пантелеймонов А. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

sledzevska@i.ua

Среди продуктов питания, в частности, овощей, поставляемых конечному потребителю, могут встречаться фальсификаты, не соответствующие указанным в нормативных документах географическому и сортовому происхождению, технологии переработки, содержанию нерегламентированных примесей и добавок и другим характеристикам [1]. Выявление контрафактной продукции, таким образом, – одна из ключевых задач химико-аналитических лабораторий. В то же время, необходимость в относительно простых и надежных методах классификации вида «фальсификат / не фальсификат» все еще остро ощущается.

Цель данной работы – применение статистических и хемометрических методов для определения географического происхождения образцов картофеля, отобранных в течение 2008-2010 годов, на основе данных о содержании ионов железа, марганца, цинка, меди, никеля, свинца, алюминия, кобальта, хрома и кадмия. Анализируемый массив данных включает 58 образцов картофеля из 8 регионов г. Харькова и Харьковской области (соответственно типу ландшафта). Концентрации ионов в образцах картофеля определяли с помощью атомно-адсорбционной спектроскопии.

Проведена статистическая обработка анализируемого массива для изучения зависимости между свойствами образцов картофеля и сходства между исследуемыми типами ландшафта, включающая расчет коэффициента корреляции Пирсона, коэффициента Джини с построением кривой Лоренца, U-критерия Манна-Уитни, однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA), тест Краскела-Уоллиса а также метод главных компонент.

Показано, также, что вероятностная нейронная сеть позволяет установить географическое происхождение образцов картофеля. Сформирована оптимальная обучающая выборка для данной нейронной сети.

Полученные результаты позволяют применить описанный выше комплекс статистических и хемометрических методов для идентификации географического происхождения других видов овощей.

Авторы выражают благодарность проф. Ю.В. Холину за помощь в реализации и обсуждении результатов работы, а также проф. А.Н. Некос за предоставление данных о содержании микроэлементов в картофеле из различных регионов г. Харькова и Харьковской области.

[1] I. S. Arvanitoyannis, O. B. Vaitisi, *Cr. Rev. Food Sci.* 47, 675-699 (2007).

ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ МЕТОДУ АДАМОВИЧА

Совин О. Р., Пацай І. О.

Львівський національний університет імені Івана Франка

olenasovyn@gmail.com

Метод Адамовича [1] – відомий метод визначення констант стійкості моноядерних комплексів, що базується на гіперболічній апроксимації кривої насичення. В спектрофотометричному варіанті методу використовуються дані отриманні при одній довжині хвилі.

Для спрощення виконання розрахунків та з метою дослідження можливостей самого методу було розроблене програмне забезпечення «find β – Метод Адамовича». Виконане на Delphi 7 воно має зручний та інтуїтивно зрозумілий інтерфейс.

Окрім виконання розрахунків в межах моделей $MeL\dots MeL_n$, ПЗ дозволяє також досліджувати метод на межі використання. При побудуванні моделей можливе задавання меж змін та кроку 5 теоретичних та 5 експериментальних параметрів, та обмеження по допустимій похибці для визначення константи стійкості і/або молярного коефіцієнту світлопоглинання комплексу. Наявність експериментальних параметрів – дозволяє також здійснювати пошук оптимальних умов для проведення дослідження на основі початково відомих молярних коефіцієнтів світлопоглинання, складу комплексу та приблизного значення константи стійкості.

Розроблене ПЗ просте у використанні, розрахункова частина не потребує значних ресурсів комп'ютера. «find β – Метод Адамовича» знаходиться у вільному доступі за запитом.

[1] Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – 5-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. - 432с.

ВИКОРИСТАННЯ В ХЕМІЛЮМЕНІСЦЕНТНИХ РЕАКЦІЯХ ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАГЕНТІВ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТ ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА ПОВЕРХНЮ НАНОПОРИСТИХ КРЕМНЕЗЕМІВ

Сумарокова Г. С.¹, Костенко Л. С.¹, Зуй О. В.², Кобилінська Н. Г.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
sumarokova_90@mail.ru

Гетерополікислоти (ГПК) – унікальний клас неорганічних сполук, що застосовуються в аналізі, як аналітична форма для визначення As, Sn, Sb, Rb, P, Mo та інших сполук, що здатні вступати в окисно-відновні реакції з ГПК, так і в каталітичних процесах органічного синтезу, таких як алкілування та ацилювання, переестерифікація, а також як катализатори хемілюменісцентної реакції окиснення люмінолу. Однак, тверді ГПК мають низьку площу поверхні (до 1-5 м²/г), що значно зменшує ефективність таких катализаторів. Її можна підвищити шляхом закріплення ГПК на поверхню носія з розвиненою площею поверхні, наприклад, пінополіуретану, хітозану, целюлози та її похідних, але найбільш перспективною матрицею є пористі модифікації кремнезему, внаслідок хімічної, термічної та механічної стабільності, високої швидкості масопереносу та ін. Проте, в літературі відсутні дані про збереження каталітичної активності ГПК іммобілізованих на поверхню кремнеземних носіїв в твердофазно-хемілюменісцентних реакціях.

Метою даної роботи була розробка твердофазних реагентів на основі фосформолібденової гетерополікислоти закріпленої на поверхні кремнезему з ковалентно іммобілізованою амінодифосфоною кислотою (SiO₂-АДФГ) та 3-(триметиламоній)-пропіл хлоридом (SiO₂-ЧАС) та дослідження їх активності в реакції окиснення люмінолу киснем повітря.

Іммобілізацію ГПК на поверхню SiO₂-АДФГ та SiO₂-ЧАС проводили з етанольних та водно-етанольних розчинів. Присутність поліаніону [PMo₁₂O₄₀]³⁻ на поверхні SiO₂ підтверджено появою характеристичних смуг поглинання в ІЧ-спектрах досліджуваних матеріалів в області 1100~800 см⁻¹, які відповідають гетерополіаніону зі структурою Кеггіна (при рН=1,0). Концентрацію закріпленої фосформолібденової гетерополікислоти після сорбції з водно-етанольних розчинів визначали спектрофотометрично в розчині та контролювали безпосередньо в фазі сорбенту за допомогою термогравіметричного аналізу. Для встановлення оптимальних умов іммобілізації фосформолібденової ГПК на поверхню SiO₂-АДФГ було вивчено сорбцію від часу контакту фаз, рН середовища, рівноважної концентрації кислоти, природи розчинника. За отриманими даними побудовано ізотерму сорбції в концентраційному діапазоні 0,5-7,0 ммоль/л. Ізотерма сорбції належить до Н-типу, що свідчить про високу спорідненість фосформолібденової гетерополікислоти до функціональних груп сорбенту.

Показана можливість використання одержаних матеріалів, як каталізаторів, у реакції окиснення люмінолу киснем повітря. З'ясовано, що окрім природи іммобілізованих функціональних груп та концентрації ГПК у поверхневому шарі на ефективність каталізаторів впливає і природа розчинника. Встановлено, що максимальний ефект досягається у випадку молібдофосфорної ГПК, іммобілізованої на поверхні SiO_2 -ЧАС, з етанольного розчину при $\text{pH}=1,0$ (19753 в.о.), що перевищує інтенсивність світіння для зразків, одержаних з водно-етанольних розчинів.

ВИКОРИСТАННЯ АМІНОВМІСНИХ КСЕРОГЕЛІВ З СОРБОВАНИМИ ІОНАМИ Cu(II) ДЛЯ АМПЕРМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ НІТРИТ ІОНІВ

*Ткаченко О. С.¹, Христенко І. В.¹, Барабан А. Ю.¹,
Рахім А.², Гушикем Й.², Холін Ю. В.¹*

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

² Instituto de Quimica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brazil

Oleg-Tkachenko@i.ua

Гібридні органо-кремнеземні матеріали можуть використовуватися для виготовлення поляризованих робочих електродів. Це дозволяє застосовувати ці матеріали в електрохімічному аналізі для визначення різних іонів і молекул. У доповіді представлено результати вольтамперметричного визначення нітрит-іонів. Матеріали для виготовлення електродів були отримані у дві стадії. Спочатку було проведено співконденсацію амінопропілтриетоксисилану (APEOS) та тетраетоксисилану (TEOS), а потім на добутих аміновмісних ксерогелях були сорбовані іони Cu^{2+} .

Вивчили можливість визначення нітрит-іонів за допомогою таких електрохімічних методів: циклічної вольтамперметрії (ЦВ), диференціальна імпульсної вольтамперметрії (ДІВ) та амперометрії. В електрохімічних експериментах використовували трьохелектродну комірку з насиченим каломельним електродом (електрод порівняння), платиновим електродом (допоміжній електрод) та робочим електродом, виготовленим на основі аміновмісних ксерогелів з сорбованими іонами Cu(II) .

На рис. 1 наведено вольтамперні криві. Селективність електроду до нітрит-іонів складає $62,34 \text{ мкА} \cdot \text{л} \cdot \text{ммоль}^{-1}$ та $43,57 \text{ мкА} \cdot \text{л} \cdot \text{ммоль}^{-1}$ для методів ЦВ та ДІВ, відповідно. Межа виявлення нітрит-іонів для методів ЦВ та ДІВ становить $1,15 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ та $4,15 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$, відповідно.

Робочий електрод було використано для детектування нітрит-іонів у воді зі струмка Південний (Сан-Пауло, Бразилія). При визначенні нітрит іонів у воді використали метод стандартних добавок. Результати показали, що концентрація нітрит іонів складає $30 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$.

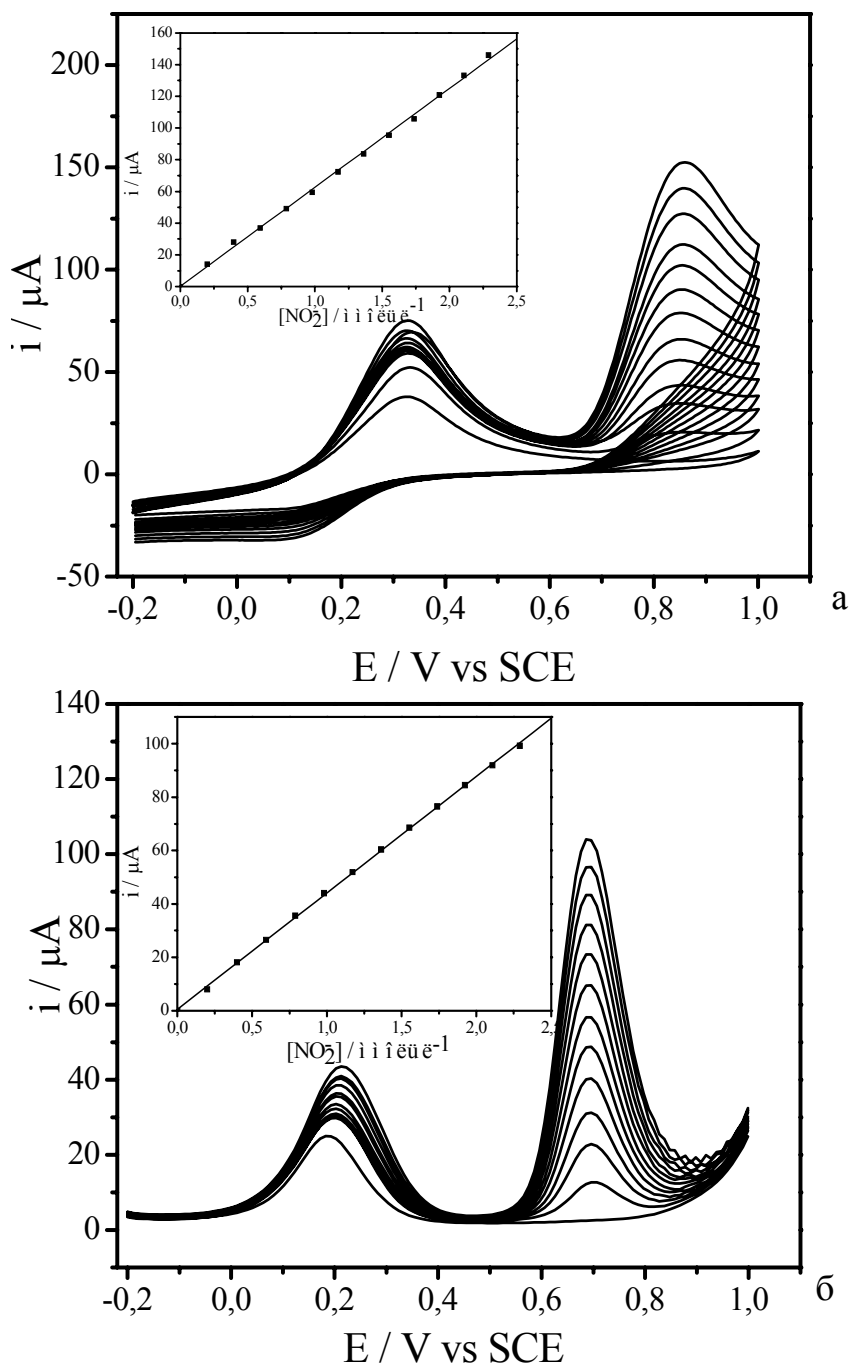


Рис. 1. Циклічна вольтамерграма (а) та диференціальна імпульсна вольтамерграма (б) для різних концентрацій нітрит-іонів. Показані калібрувальні графіки для ЦВ та ДІВ.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОГНОСТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ В ТЕСТОВОМ АНАЛИЗЕ С БИНАРНЫМ ОТКЛИКОМ

Холоднюк П. Я., Пантелеймонов А. В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

soul.of.nerevar@gmail.com

Подбор функции распределения вероятностей и оценка ее параметров в процедурах качественного анализа с бинарным откликом – хорошо исследованная проблема. Так, в работе [1] для аппроксимации кривых эффективности предложено использовать интегральные функции экспоненциального и логистического распределений, проверяя, в то же время, соответствие экспериментальных частот обнаружения аналита интегральной функции нормального распределения [2]. Вместе с тем, достаточно мало внимания уделено такому аспекту, как оценка прогностической способности таких моделей. Актуальность указанной проблемы связана с тем, что, зачастую, значение пороговой концентрации необходимо оценить при вероятности обнаружения компонента, выходящей за границы исследованной области ненадежности тестовой реакции.

В данной работе для проверки прогностической способности функций экспоненциального, логистического и нормального распределений для аппроксимации кривых эффективности использована процедура перекрестного оценивания (leave-one-out cross-validation). Исследовали область ненадежности 20 методик обнаружения с бинарным откликом. В качестве меры прогностической способности использовали ряд статистических критериев (коэффициент корреляции, статистика χ^2 , анализ невязок моделей). Исследовано, также, поведение оценок параметров моделей и их ковариационных матриц при выполнении процедуры кросс-валидации. Установлено, что наибольшую прогностическую способность выявляет функция нормального распределения.

[1] Ю. В. Холин, Н. А. Никитина, А. В. Пантелеймонов, Е. А. Решетняк, А. А. Бугаевский, Л. П. Логинова. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом. – Харків: Тимченко, 2008. – 128 с.

[2] Пат. 57810 Україна, МПК G01N 33/18 (2011.01), G01N 21/29 (2011.01). Спосіб візуального бінарного тестування сульфат-іонів в пробах зворотних супутньо-пластових вод: Пат. 57810 Україна, МПК G01N 33/18 (2011.01), G01N 21/29 (2011.01) / О. О. Решетняк, Н. М. Німець, В. Є. Асмолов, А. В. Пантелеймонов, Ю. В. Холін (Україна); Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна. – № u201010731; заявл. 06.09.2010; опубл. 10.03.2011, бюл. № 5/2011 – 6 с.

АНАЛІТИЧНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ ФЕНОЛ-ІНДУКОВАНИМИ ФАЗАМИ ЦЕТИЛПІРИДИНІЙ ХЛОРИДУ

Щербина М. Г., Саранійчук О. А.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
shcherbina@univ.kiev.ua

Здатність неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) утворювати гетерофазні системи застосовують у практиці аналізу для міцелярно-екстракційного концентрування та розділення мікрокомпонентів. В основі міцелярної екстракції лежить явище фазового розшарування у розчинах НПАР при температурі помутніння. Перспективність використання міцелярної екстракції в аналізі обумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування, здатністю міцелярної фази вилучати сполуки різної гідрофобності та легкістю сполучення з фізико-хімічними методами визначення. Однак необхідність нагрівання розчинів дещо обмежує застосування міцелярної екстракції фазами НПАР при аналізі легко гідролізуючих іонів металів та лабільних субстратів.

Низькотемпературні фазові переходи у розчинах іонних ПАР виступають альтернативою високотемпературній екстракції при температурі помутніння. Фазове розшарування у розчинах іонних ПАР відбувається при охолодженні нижче температури Крафта. Крім того, фазоутворення можна стимулювати введенням електролітів та органічних модифікаторів.

Попередньо встановлено, що фенол (PhOH) є ефективним модифікатором, який змінює температуру фазоутворення та сприяє формуванню рідких компактних фаз у розчинах неіонних та аніонних ПАР. Добавки електролітів у розчини іонних ПАР, за рахунок висолуючої дії, призводять до утворення твердих осадів великого об'єму. Такі фази не доцільно використовувати для цілей концентрування, оскільки оптимальні коефіцієнти концентрування не реалізуються. За сумісної присутності електроліту та фенолу в розчинах аніонних ПАР утворюються рідкі фази, які характеризуються високими параметрами концентрування.

У роботі дослідили фазоутворення у розчинах катіонної ПАР цетилпіридиній хлориду (ЦПХ) в присутності фенолу та електролітів. Добавки PhOH у розчини ЦПХ зменшують температуру фазоутворення та сприяють формуванню кристалічних фаз великого об'єму. В якості електролітів у роботі використовували NaCl, NaNO₃ та NaSO₄. З усіх досліджених електролітів найбільш ефективним виявився NaNO₃. Формування рідких катіонних міцелярних фаз у системі ЦПХ – PhOH спостерігається при $C_{\text{NaNO}_3} > 0,25$ моль/л. При цьому найбільш оптимальна для концентрування фаза утворюється при співвідношенні концентрацій $C_{\text{ЦПХ}}:C_{\text{PhOH}}=1:1$. Область існування рідких фаз лежить в межах 2-5 одиниць рН.

Катіонні ПАР (КПАР) у фотометричних методах аналізу виступають в ролі модифікаторів аналітичної форми. При введенні КПАР у розчини комплексів металів спостерігається значний батохромний зсув та гіперхромний

ефект. Такі «позитивні» аналітичні ефекти відбуваються за рахунок збільшення числа координованих лігандів та багатоцентрової взаємодії полідентатних реагентів з іонами металів та катіоном ПАР. Крім того, у присутності КПАР спостерігається також активація комплексоутворення у сильнокислому середовищі та підвищення стійкості хелатів внаслідок солубілізації. Найкраще такі ефекти прослідковуються на комплексах металів з фенолкарбоновими та амінополікарбоновими кислотами трифенілметанового ряду. Тому в роботі дослідили міцелярно-екстракційне вилучення комплексів металів саме з цими реагентами у модифіковану фазу ЦПХ.

Показано, що в таких системах ЦПХ виступає не лише в якості ліганду, а й фазоутворювача. При цьому вилучення комплексів у катіонну фазу суттєво залежить від їх гідрофобності. Так, ступені вилучення досить гідрофільних комплексів металів з ксиленоловим оранжевим не перевищують 70%. З іншого боку, більш гідрофобні комплекси металів з хромазуолом S (ХАЗ S) майже кількісно переходять у катіонну фазу ЦПХ. На основі отриманих даних у роботі було розроблено методика спектрофотометричного визначення слідових кількостей алюмінію з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням фазами ЦПХ. Розроблена методика була випробувана при аналізі біологічних рідин та характеризуються задовільною правильністю та точністю.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

АКТИВАЦИЯ МЕТАНА КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ

Андрієвський А. П.¹, Литвіненко С. Л.²

¹Донецкий национальный технический университет

² Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л. Н. Литвіненко НАН Украины

xim_andr@mail.ru

Алканы являются самым распространенным классом органических соединений. Насыщенные углеводороды - наибольший источник сырья для химической промышленности и будет оставаться таким еще долгие годы. Однако этот класс соединений характеризуется относительно большой стойкостью. Например, метан при нормальных условиях реагирует только с хлором и фтором. У этого класса отсутствует выраженное сродство к большинству химических реагентов. Это обусловлено стойкостью связи С – Н, отсутствием в атомах углерода и водорода неподеленных электронных пар и легкодоступных орбиталей в совокупности с низкой полярностью, низким сродством с электроном и высоким потенциалом ионизации. За последние годы были найдены условия, которые позволяют вводить в состав алканов различные функциональные группы. Одним из перспективных направлений химической технологии является каталитическое превращение насыщенных углеводородов с помощью комплексных соединений переходных металлов. Таким образом, привлечение сырьевого ресурса алканов C_1 - C_4 в процессы химической переработки важно и актуально.

В современных химических исследованиях благодаря распространению мощных компьютеров широко применяются различные методы квантовой химии. В частности, в последние годы нашли применение неэмпирические квантовые вычисления, в которых из экспериментальных данных используются только заряды ядер атомов.

В данной работе было изучено каталитическое превращение метана с помощью палладиевого катализатора, проводился поиск наиболее приемлемого механизма активации низших алканов.

Расчет квантово-химических параметров выполнялся с помощью программы PC GAMESS. В данной работе использовалась теория функционала плотности (density functional theory DFT) в одной базисной системе B3LYP-SBKJС-p,d,f. Для визуализации молекулярных структур и колебаний был использован графический пакет ChemCraft.

В качестве исследуемой реакции была выбрана реакция активации метана комплексом палладия - $Pd(HSO_4)(H_2O)_3$. Возможны два механизма активации метана комплексами палладия(II)(рис.1). Оба начинаются с образования комплекса метана с палладием - $Pd(HSO_4)(CH_4)(H_2O)_2$. Первый механизм представляет собой окислительное присоединение метана по связи С-Н, а второй – отрыв атома водорода координированным бисульфатным лигандом с одновременным формированием связи Pd-C

Все рассчитанные структуры переходных состояний (TS) характеризуются только одной мнимой частотой колебаний.

В табл. 1 приведены рассчитанные параметры активации для обоих механизмов. Из нее видно, что свободная энергия активации для отрыва H-атома на 1,117 ккал/моль ниже, чем для окислительного присоединения, то есть этот механизм является более приемлемым.

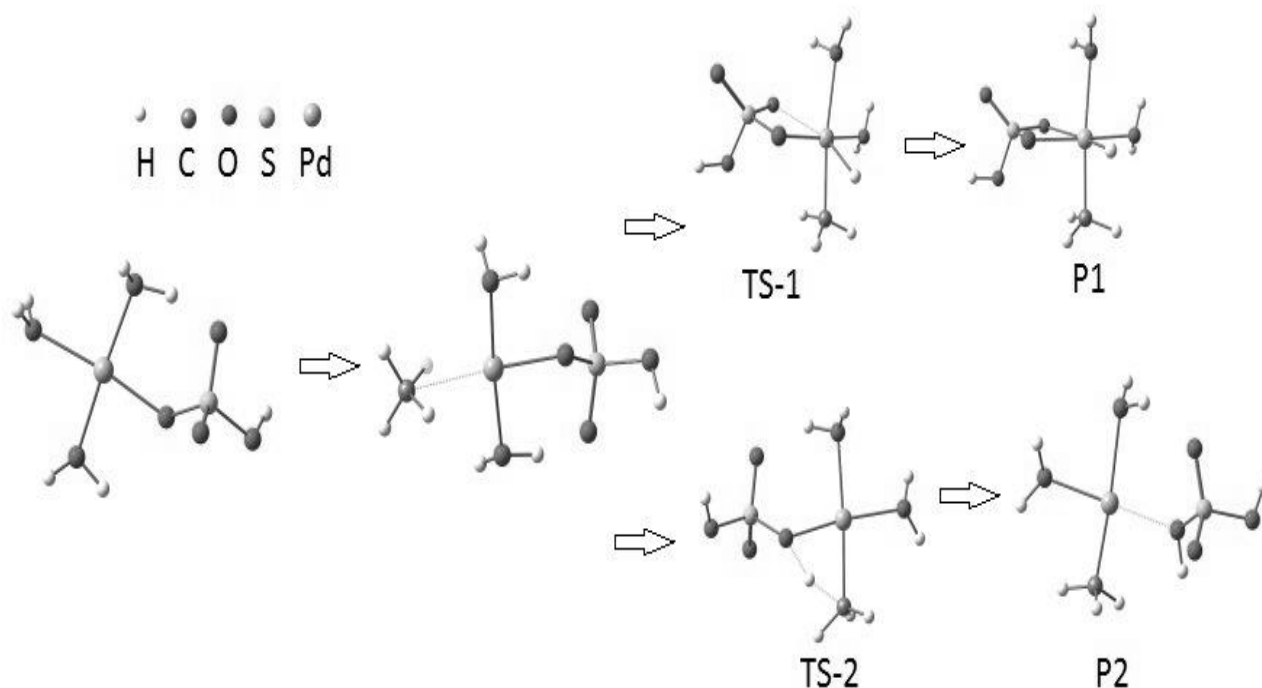


Рис.1. Возможные механизмы реакции каталитического превращения метана

Табл. 1. Изменение параметров во время возможных механизмов реакции

Стадія	ΔE , хартри/kcal	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	ΔS , кал/моль
$\text{CH}_4 + \text{Pd}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3^+$	0/0	0	0	0
$\text{Pd}(\text{CH}_4)(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	0,032992959/20,703	20,258	17,991	7,603
TS1	0,067222659/42,183	39,566	37,828	5,827
TS2	0,065397159/41,037	37,350	36,651	2,342
P1	0,061587059/38,646	37,120	35,396	5,780
P2	0,025055959/15,723	15,226	12,708	8,444

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕГРАДАЦІЇ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН В МОДЕЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ 199, ЯКЕ ІМІТУЄ ПЛАЗМУ КРОВІ

Андрюшина О. С., Рожнова Р. А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

lenaandrushina@gmail.com

Одним з пріоритетних напрямків сучасної хімії високомолекулярних сполук є розробка нових біологічно активних полімерних матеріалів для медицини. Вивчення перебігу біодеградації в умовах, які імітують середовище організму, – є одним із необхідних етапів при розробці біологічно активних полімерних матеріалів, адже інтенсивність процесу може залежати не тільки від будови полімерного носія, наявності біологічно активних речовин в його складі а й від впливу внутрішніх середовищ організму.

Метою роботи було дослідження біодеградації фолатовмісних ПУС в біологічному середовищі (БС) 199, що імітує плазму крові. Біодеградацію зразків оцінювали за зміною показників їх характеристичної в'язкості $[\eta]$ (до і після інкубації), методом ІЧ-спектроскопії, ТГА, ДСК і рентгеноструктурним аналізом. Об'єкти дослідження – ПУС синтезовані на основі макродіізоціанату (ПОПГ-1000, ТДІ 80/20, $\text{NCO/OH} = 2$), діамінів різної хімічної будови (1,6-гексаметилендіаміна (ГМДА), 4,4'-діамінодифенілметана (ДАДФ)) як подовжувачів макромолекулярного ланцюгу і фолієвої кислоти (ФК) як біологічно активної речовини.

Аналіз ІЧ-спектрів досліджуваних зразків ПУС показав, що істотних змін хімічної структури для всіх досліджуваних фолатовмісних ПУС не відбулось. Проте виявились деякі зміни в областях валентних коливань тільки для груп ПУС, які беруть участь в утворенні водневих зв'язків (ВЗ) (рис. 1–2). Враховуючи те, що макромолекули полімерного матеріалу з ФК містять різні групи акцепторів протонів, такі як карбонільні групи, кисень естерного зв'язку та фенільні кільця з функціональними групами, то можна говорити про утворення ВЗ різних типів. Після перебування фолатовмісних зразків ПУС у БС 199 на ІЧ-спектрах (рис. 1–2, криві 2-4) спостерігається зменшення інтенсивності поглинання в області валентних коливань уретанового фрагмента ($\nu_{\text{C=O}} - 1725 \text{ см}^{-1}$), яке відповідає вільним від ВЗ групам та збільшення інтенсивності смуг сечовинного фрагмента ($\nu_{\text{C=O}} - 1690, 1694 \text{ см}^{-1}$), яке відповідає за зв'язані ВЗ групи. Це вказує на те, що з часом в доменній структурі полімерів, що знаходились в БС 199, відбувався перерозподіл типів ВЗ із створенням більш міцних, при цьому саме за участю сечовинних груп. Карбонільні групи сечовинного фрагмента, виходячи з даних ІЧ-спектрів, взаємодіють з вторинними NH-групами ФК з утворенням нових ВЗ, що в свою чергу приводить до зміцнення структури фізичної сітки.

Результати досліджень зміни характеристичної в'язкості $[\eta]$ ПУС до та після перебування в БС 199 наведені на рис. 3 – 4.

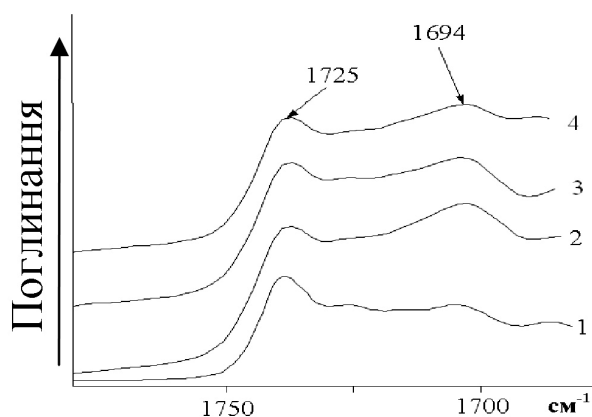


Рис. 1. Фрагменти ІЧ-спектрів зразка МДІ-ГМДА-ФК у БС 199:
1 - контроль; 2- 1 місяць;
3 - 3 місяці; 4 - бмісяців.

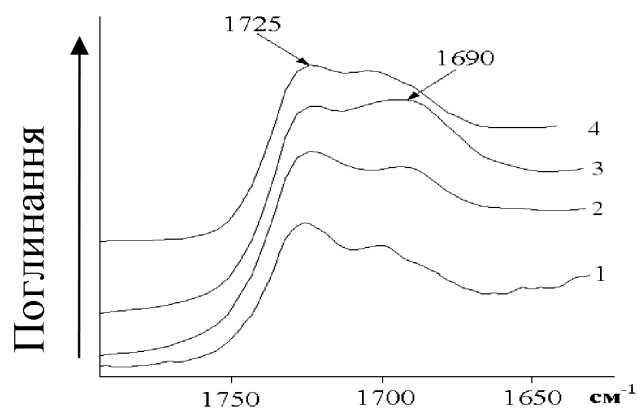


Рис. 2. Фрагменти ІЧ-спектрів зразка МДІ-ДАДФ-ФК у БС 199:
1 - контроль; 2- 1 місяць;
3 - 3 місяці; 4 - бмісяців.

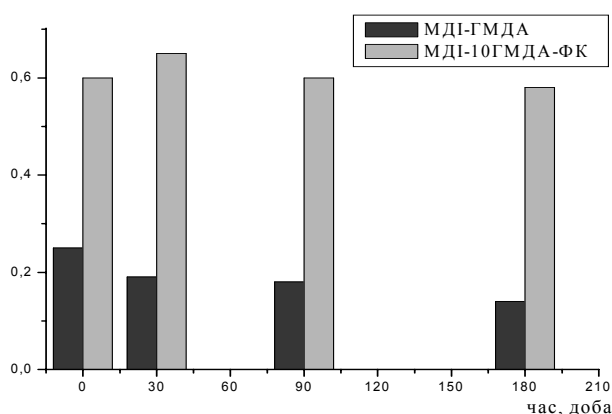


Рис. 3. Зміни показників характеристичної в'язкості $[\eta]$ зразка МДІ-ГМДА-ФК в БС 199

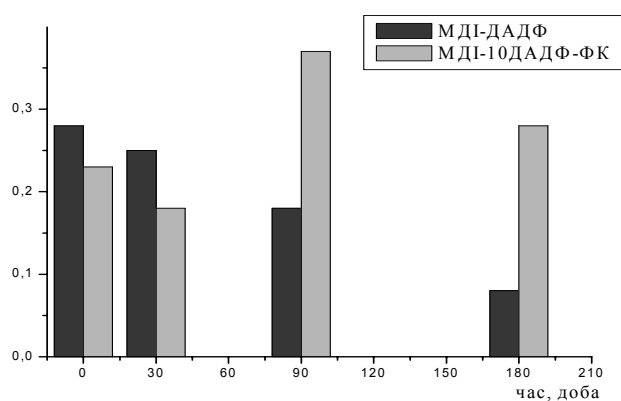


Рис. 4. Зміни показників характеристичної в'язкості $[\eta]$ зразка МДІ-ДАДФ-ФК в БС 199

Біодеградація зразків, що не містять ФК, у БС 199 проходить зі зменшенням показників $[\eta]$ протягом всього періоду дослідження (1-6 міс.), що типово для тривіального перебігу біодеградації поліуретанів. Із одержаних даних видно, що після перебування зразка МДІ-ГМДА-ФК в БС 199 протягом 1 місяця відбулося збільшення показника $[\eta]$ на 7,7 % з подальшою стабілізацією показників при 3 та 6 місяців імплантації. Для зразка МДІ-ДАДФ-ФК спостерігаємо зменшення показника $[\eta]$ на 22 % в 1 місяць інкубації, але вже на 3 та 6 місяць інкубації показник $[\eta]$ збільшується на 38 та 18 % відповідно. Враховуючи те, що БС 199 є складною багатокомпонентною системою, збільшення показників $[\eta]$ на 1 та 3 місяць інкубації для зразків МДІ-ГМДА-ФК та МДІ-ДАДФ-ФК відповідно також можна пояснити специфічною взаємодією молекули ферменту з сечовинною групою полімеру. Тобто, полімерні матеріали проявляють стабільність до біодеградації в БС 199 та можуть бути схарактеризовані як біостабільні.

РЕАКЦИЯ 2-АРИЛИДЕНАМИНО-1,3-ТИАЗОЛОВ С СУЛЬФЕНОМ. СОСТАВ ПРОДУКТОВ И ИХ СТРУКТУРА

*Буровская А. А.*¹, *Олейник Н. М.*¹, *Лящук С. Н.*²

¹ Донецкий национальный университет

² Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л.М. Литвиненко НАН Украины

nastena22.12@gmail.com

Сульфены (тиоальдегид-*S,S*-диоксиды) являются одними из наиболее реакционноспособных соединений – гетерокумуленов, химические реакции которых изучаются особенно интенсивно, в частности, в плане получения новых гетероциклических соединений [1-3].

Исследование реакции сульфена (получали *in situ* взаимодействием метансульфохлорида с триэтиламино) с серией 2-арилиденамино-1,3-тиазолов неожиданно показало, что вместо ожидаемых, согласно литературным данным, продуктов [2+2]-циклоприсоединения с общим выходом 80-90 % образуется смесь изомеров - 2,6-диарил-2*H*-[1,3]тиазоло[3,2-*c*][1,3,5]тиадиазин-3,3-диоксиды (соединения (7) – (12)) и 3,7-диарил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*b*][1,2,4]тиадиазин-5,5-диоксиды (соединения (13) – (18)) как показано на рисунке.

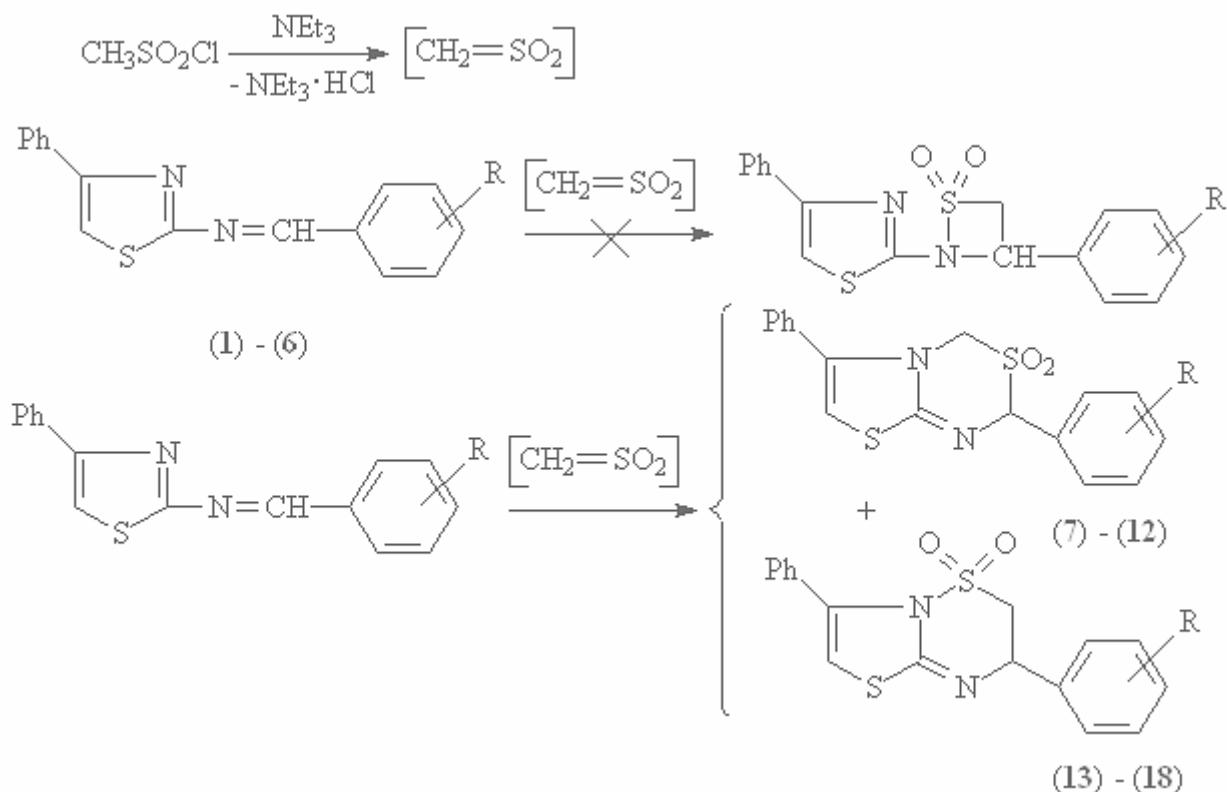


Рис. Реакция сульфена с 2-арилиденамино-4-фенил-1,3-тиазолами, где R = NMe₂; OMe; H; Br; Cl; NO₂.

Показано, что смесь синтезованных изомеров ((7) – (12) и (13) – (18)), которые образуются в соотношении $\approx 1:3$) слабо зависит от природы

заместителя в арильной части исходных 2-арилденамино-1,3-тиазолов и легко может быть разделена с применением жидкостной препаративной хроматографии (носитель – силикагель, элюент – смесь гексана с этилацетатом (соотношение растворителей 4:1)).

Исследованные синтезированные соединения (7) – (18) образуются с хорошими выходами и представляют собой твердые негигроскопические кристаллические вещества белого или желтого цвета. Они плохо растворяются в воде, но хорошо во многих органических растворителях, например, в хлороформе, этилацетате, хлористом метиле.

Важным является вопрос о причине преимущественного образования одних изомеров в изученной реакции над другими. В случае изомерных соединений качественную картину можно получить при сравнении значений энтальпий образования H^f соответствующих соединений, так как соединения с меньшим значением H^f являются более термодинамически выгодными. С этой целью были проведены полуэмпирические квантово-химические расчеты всех синтезированных соединений в приближениях AM1, по программе MOPAC2009 с использованием интерфейса программы Facio-15.1.1. Во всех случаях проводили полную оптимизацию геометрии конкретного соединения и значения энтальпии образования соответствовали ей.

Показано, что образование соединений (13) – (18) во всех случаях термодинамически более выгодно по сравнению с их изомерами (7) – (12), однако разница энтальпий образования соответствующих изомеров изменяется очень незначительно – ΔH^f заключено в диапазоне от 70,21 до 73,61 кДж/моль при варьировании R от NMe_2 до NO_2 , что хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами – соотношение изомеров практически не изменяется при варьировании R.

Таким образом, реакции присоединения 2-арилденамино-1,3-тиазолов к тиоальдегид-S,S-диоксидам приводят к новому классу соединений – изомерным 1,3-тиазолотиадиазин-S,S-диоксидам. При этом природа заместителя слабо влияет на соотношение изомеров. Все синтезированные соединения стабильны, негигроскопичны и имеют четкие физико-химические параметры. Проведенные полуэмпирические расчеты в приближении AM1 подтверждают наблюдаемое соотношение изомеров и могут быть использованы при синтезе соединений аналогичного типа.

[1] Opitz G. Sulfine und sulfene – die S-oxide und S,S-dioxide der thioaldehyde und thioketone // *Angew. Chem.* – 1967. – Vol. 79, № 4. – P. 161–177.

[2] King J. F. The return of sulfenes // *Acc. Chem. Res.* – 1975. – Vol. 8, № 1. – P. 10–17.

[3] Lyashchuk S. N., Skrypnik Yu. G., Besrodnyi V. P. Sulfene mechanism in pyridine-catalysed reaction of alkanesulfonyl halides with phenols // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* – 1993, № 6. – P. 1153–1159.

орто-ЗАМІЩЕНІ ПОХІДНІ ФЕНІЛІМІНУ ГЕСКАФТОРОАЦЕТОНУ

Воробей В. І.,¹ Петко К. І.,² Григоренко. А. О.¹

¹ Київський національний університет технологій та дизайну

² Інститут органічної хімії НАН України

kirpet@ukr.net

Вперше отримано та досліджено деякі хімічні властивості орто-нітрофеніліміну гесафторацетону (1). Показано, що при відновленні на паладії проходить внутрішньо молекулярна циклізація з утворенням 2,2-біс(трифторометил)-1-Н-3-Н-дигідробензімідазолу (2). При відновленні нікелі Ренея в метанолі має місце побічна реакція - приєднання метилового спирту, за рахунок лужної реакції середовища з утворенням відповідного фенілендіаміну (3). При дослідженні хімічних властивостей фенілендіаміну (3) виявлено дуже низьку реакційну здатність в реакціях нуклеофільного замикання циклу. Так не утворюються похідні бензімідазолу при кип'ятінні з мурашиною кислотою, оцтовою кислотою та оцтовим ангідридом, а проходить тільки ацилування вільної аміногрупи. З іншого боку при діазотуванні за рахунок радикальної реакції не вдається виділити діазнієвих солей по вільній аміногрупі – проходить утворення відповідного триазолу.

Було порівняно швидкість взаємодії з спиртами та алкоголями сполуки (1) порівняно з феніліміном гесафторацетону. За рахунок сильно акцепторної нітрогрупи така взаємодія проходить практично миттєво та в присутності навіть каталітичних кількостей алкоголю у творенням продуктів (4-6). Взаємодія з мольними кількостями алкоголів призводить до суміші продуктів, що були досліджені.

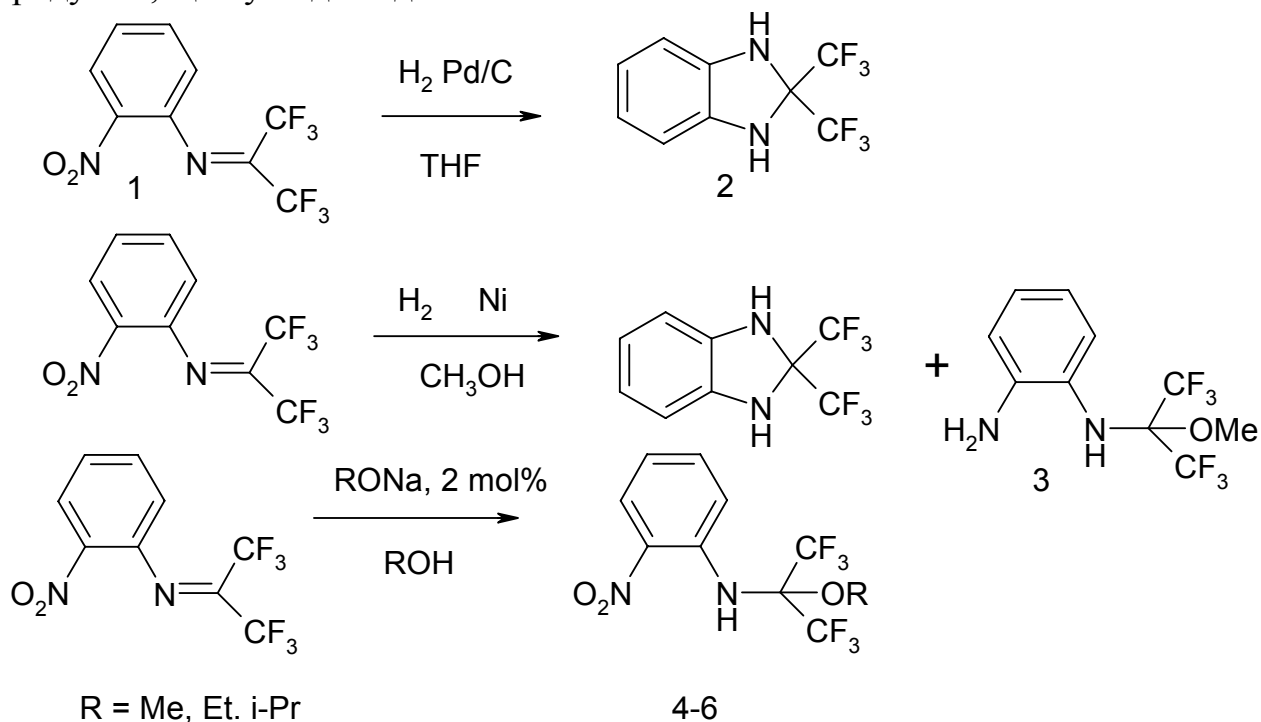


Рис 1

НОВИЙ ПІДХІД ДО СИНТЕЗУ 5-ОКСО-2-АРИЛ-ГЕКСАГІДРО[2,3-ІЗОБЕНЗОФУРАН-4-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Гомза Ю. В., Литвин Р. З., Вергун В. М.,

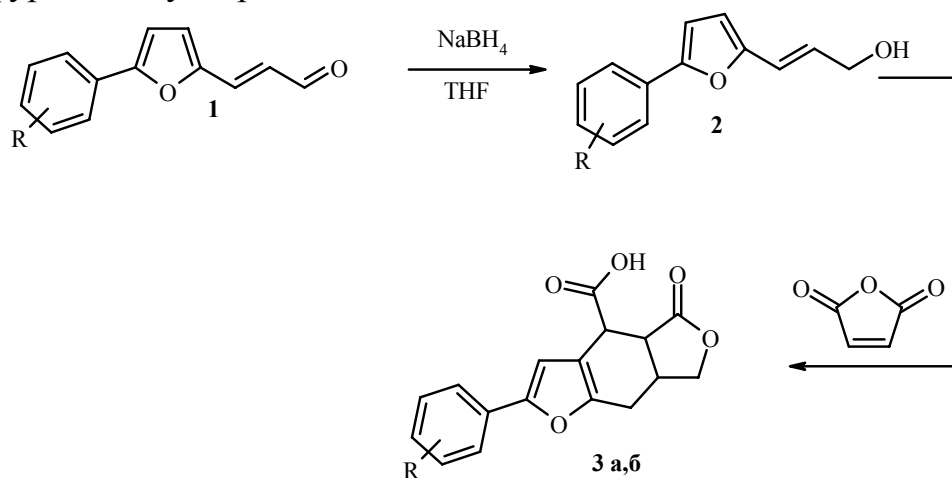
Горак Ю. І., Матійчук В. С., Обушак М. Д.

Львівський національний університет імені Івана Франка

horrak@gmail.com

Оскільки більшість лікарських препаратів є гетероциклічними сполуками, або ж містять гетероциклічний фрагмент, то це й зумовлює пошук ключових структурних елементів – фармакофорів і нових синтетичних підходів. Зокрема, в останнє десятиріччя функціоналізовані 2-арилфуранани часто використовують як реагенти для створення комбінаторних бібліотек, раціонального конструювання лікарських засобів. З іншого боку нові методи синтезу ізобензофуранів із застосуванням реакцій [4+2]-циклоприєднання, запропоновані нами, ґрунтуються на м'яких реакційних умовах та отриманні складних сполук з відносно простих однією процедурою. Такі реакції добре вписуються у концепцію «зеленої» хімії, оскільки зменшується кількість використаних реагентів, розчинників, а також відходів в порівнянні зі звичайним постадійним синтезом. Варто зауважити, що одержані нами ізобензофуранани – аналоги гетеролігнанів, а як відомо, багато сполук цього класу виявляють протиракову, антиревматичну, антиастматичну активність. Зокрема, азатоксин виявляє антинеопластичну активність.

Ми вивчили можливість отримання ізобензофуранової системи з функціоналізованих арилфуранів. З цією метою відновленням сполук **1** борогідридом натрію в тетрагідрофурані отримано фурилалілові спирти **2**, які вступають у тандемну реакцію з малеїновим ангідридом в бензолі з утворенням ізобензофуранів **3**. Виходи сполук **3a, б** невисокі – 26 % і 19 % відповідно. Також з'ясовано, що при застосуванні у такій реакції 2-фурилалілового спирту ізобензофуран **3** не утворюється.



3: R = 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (a), 2- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (б).

Будову продуктів реакції доведено методами ЯМР ^1H і ^{13}C спектроскопії.

Робота фінансується Державним фондом фундаментальних досліджень України (проект № Ф40.3/045).

КАТАЛІТИЧНА АЕРОБНА АРОМАТИЗАЦІЯ 1,4-ДИГІДРОПІРИДИНІВ ГАНЧУ

Грищенко Г. О.¹, Нестерова О. Ю.¹, Компанець М. О.²

¹ Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара

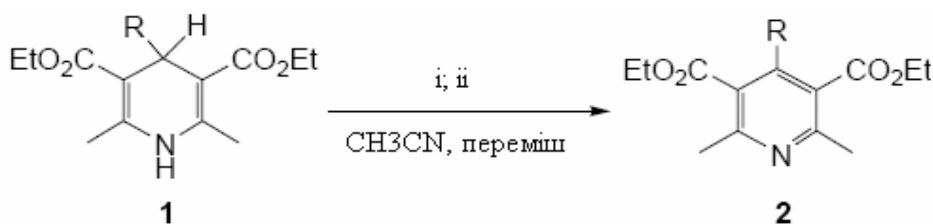
² Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії

ім. Л.М. Литвиненка НАН України

malaya13011900@mail.ru

Інтенсивне дослідження окислювальної ароматизації 1,4-дигідропіридинів Ганчу (ДГП) пов'язане з моделюванням на базі цих сполук біологічного NAD-NADH редокс-процесу у клітині, порушення якого приводить до захворювань, насамперед, серцево-судинної системи.

Нами була досліджена реакція окиснення ДГП **1a,b** в аеробних умовах у присутності каталітичної кількості N-гідроксифталіміду (NHPI) та за умов каталізу $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ або без нього. Реакцію проводили в ацетонітрилі, при перемішуванні при 18-20 °C або кип'ятінні. Повноту проходження реакції контролювали за допомогою ТШХ (проявлення УФ-світлом) та за виходом кінцевих продуктів ароматизації – піридинів **2a,b**.



**a. R=H; b. R=Ph; i=NHPI (10 mol %) або
ii=NHPI (10 mol %) + Co(OAc)₂ (0,5 mol %)**

Було встановлено, що реакція окиснення ДГП **1a** повітрям в умовах перемішування при кімнатній температурі в присутності суміші NHPI та $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ перебігає протягом 1 год. Присутність у 4-положенні ДГП **1b** фенільного замісника приводить до суттєвого збільшення часу реакції (10-11 год.), аналогічно [1]. Продукти ароматизації ідентифікувалися за допомогою ТШХ та за відсутністю депресії т.пл. суміші зразка з еталоном. Вихід піридинів **2a,b** становить 90-93%. Реакція перебігає дуже повільно при наявності у якості каталізатору тільки NHPI (100-130 год.). Нагрівання даної реакційної суміші прискорює окиснення (2-4 год.), проте присутність замісника у 4-положенні гальмує цей процес, причому, як показано [2], незалежно від природи замісника.

Дослідження впливу хімічного складу каталізатору на процес ароматизації ДГП **1a,b** показало, що швидкість реакції пов'язана з наявністю кристалогідратної води у $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Так, використання ацетату кобальта (II) після довготривалого висушування ($T=60-70^\circ\text{C}$, 5 год.) приводить

до різкого скорочення часу ароматизації ДГП **1a** (10 хв.). Механізм реакції обговорюється.

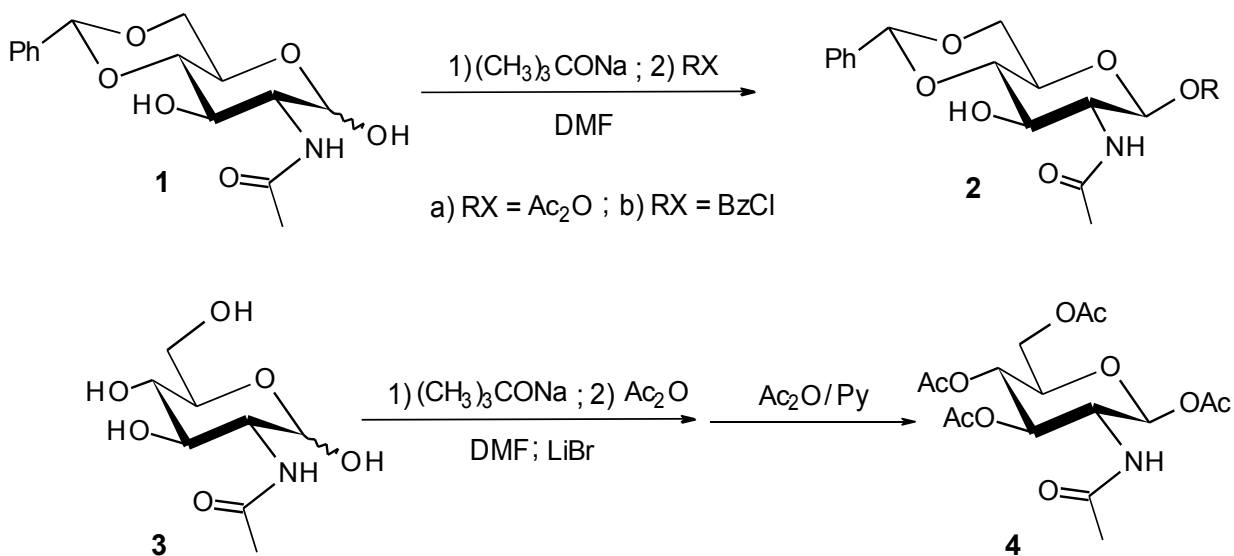
[1] Bing Han, Zhengang Liu, Qiang Liu, Li Yang, Zhong-Li Liu, Wei Yu. *Tetrahedron*, **62**, 2492–2496 (2006).

[2] Bing Han, Qiang Liu, Zhengang Liu, Ruizhu Mu, Wei Zhang, Zhong-Li Liu, Wei Yu, *Synlett*, **15**, 2333-2334 (2005).

РЕГИО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АНОМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ N-АЦЕТИЛ-D-ГЛЮКОЗАМИНА

Гунчак С. А., Пертель С. С.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского
portoklik@mail.ru



Синтез природных соединений, содержащих аминсахаридные фрагменты, часто предусматривает предварительное получение производных аминсахаров, прежде всего, *N*-ацетил-*D*-глюкозамина **3**, избирательно защищенных по аномерному гидроксигруппе. Для этой цели во многих случаях используется образование 1-*O*-ацильных производных, среди которых наиболее часто применяются ацетаты и бензоаты, поскольку они хорошо кристаллизуются и методы их получения относительно просты. 1-*O*-Ацилированные сахара обычно синтезируют путем взаимодействия соответствующего 1-ОН-производного с электрофильным ацилирующим агентом в присутствии основания. Несмотря на то, что 1-*O*-бензоилирование в большинстве случаев протекает более селективно, чем 1-*O*-ацетилирование, общим недостатком указанных методов является их недостаточная регио- и стереоселективность. Как правило, они приводят к продуктам ацилирования по всем незащищенным спиртовым гидроксигруппам исходного сахара, при этом обычно образуются аномерные смеси с преобладанием того или иного аномера. В то время как региоселективность 1-*O*-ацилирования в принципе можно контролировать за счет использования защитных группировок, контроль стереоселективности представляет собой существенную проблему. Мы предположили, что регио- и стереоселективное 1-*O*-ацилирование можно осуществлять за счет предварительного депротонирования полуацетального гидроксигруппы, характеризующегося наибольшей кислотностью по сравнению с остальными протондонорными группами углеводной молекулы. Такое депротонирование должно приводить к образованию высоконуклеофильного аномерного оксид-аниона, который способен селективно взаимодействовать с

электрофильным ацилирующим агентом. В качестве реакционной среды для селективного аномерного ацилирования мы выбрали высокополярный апротонный растворитель – ДМФА, в котором хорошо растворимы многие частично защищенные углеводные производные.

Эффективное депротонирование полуацетального гидроксила в ДМФА, по нашему мнению, может быть осуществлено при использовании сильного основания, такого как *трет*-бутилат натрия, основность которого выше, чем у соответствующего аномерного алкоголята. Применяя указанные реагенты и условия, мы попытались осуществить 1-*O*-бензоилирование ранее синтезированного нами бензилиденового производного **1** [1], используя бензоилхлорид в качестве бензоилирующего агента. В результате было получено соответствующее 1-*O*-бензоильное производное с выходом 88% при аномерном соотношении $\beta:\alpha = 21:1$. Далее мы попробовали провести аномерное ацетилирование **1** с использованием уксусного ангидрида. При этом выход соответствующего 1-*O*-ацетильного производного достиг 95%, а аномерное соотношение составило 22:1 ($\beta:\alpha$). На следующем этапе работы мы решили провести региоселективное аномерное ацетилирование *N*-ацетил-*D*-глюкозамина **3**. Наличие в этом веществе, помимо полуацетального гидроксила, трех спиртовых ОН-групп открывает больше возможностей для изучения региоселективности *O*-ацилирования, чем в случае соединения **1**. Кроме того, представляет интерес разработка нового подхода к синтезу производного **4**, основанного на прямом аномерном ацилировании, поскольку данное вещество является важным промежуточным продуктом в химии углеводов. Описанная в литературе и широко используемая методика его получения [2] требует введения и удаления защитных групп, в связи с чем является многостадийной и приводит к большим затратам реагентов и времени. К сожалению, исходный *N*-ацетил-*D*-глюкозамин нерастворим в ДМФА. Однако, как оказалось, соединение **3** растворяется в ДМФА при добавлении избытка LiBr. Аномерное ацетилирование **3** осуществляли по методике, аналогичной использованной при ацилировании **1**. После завершения 1-*O*-ацилирования проводили исчерпывающее ацетилирование продукта избытком уксусного ангидрида в пиридине. В результате был выделен целевой перацетат **4** и небольшое количество соответствующего α -аномера (аномерное соотношение — 12:1 ($\beta:\alpha$)). Общий выход составил 93%. Таким образом, нами разработан новый высоко стерео- и региоселективный метод получения относительно труднодоступных 1,2-*транс*-1-*O*-ацильных производных *N*-ацетил-*D*-глюкозамина, которые не могут быть синтезированы путем непосредственного ацилирования соответствующих лактолов.

[1] S.S. Pertel, S.A. Gunchak, E.S. Kakayan, V.Ya. Chirva, S. Vidal. In: Carbohydrate Chemistry: Proven Synthetic Methods. – Ed.: P. Kováč. – CRC Press. – 2011. – Vol. 1. – P. 197-201.

[2] M. Bergmann, L. Zervas. Chem. Ber. – 1931. – Vol. 64. – P. 975-980.

ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ ПОИСК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЯДУ 2,3-БЕНЗОДИАЗЕПИНА И ПИРАЗОЛОИЗОХИНОЛИНА

Гуртовая Е. В., Богза С. Л., Суйков С. Ю.

ИнФООУ им. Литвиненко НАНУ

kathya-himka@mail.ru

Одной из важнейших задач синтетической органической и фармацевтической химии является поиск соединений, обладающих необходимой реакционной способностью и/или позволяющих создавать новые фармакологические препараты. Существуют возможности значительного повышения эффективности исследований по синтезу новых фармакологически активных соединений путем использования современных компьютерных технологий, позволяющих осуществлять прогноз целевых структур и их фармакологическое действие. Важность молекулярного моделирования для поиска лекарственных веществ неоспорима: структуры многих новых лекарств, появившихся в последние годы, прошли через стадию молекулярного конструирования. Для проведения компьютерного скрининга существуют и активно рекламируются прогнозные системы, позволяющие оценить вероятность проявления той или иной активности для конкретного соединения.

Цель работы заключалась в поиске перспективного анксиолитика (психотропного средства, избирательно подавляющего чувство эмоционального напряжения, беспокойства, тревоги, страха) среди ряда соединений 2,3-бензодиазепина и изучении наиболее вероятных видов биологической активности производных ряда пиразолоизохинолина, а также установлении закономерностей зависимости между биологическим действием и химическим строением в указанном ряду для определения наиболее перспективных направлений дизайна. Прогноз структур-лидеров проводился с использованием экспертной системы PASS. Для оценки вероятности прогноза была проведена верификация экспертной системы с помощью модельных соединений - лекарственных субстанций близкой химической структуры. Статистический анализ проводился с использованием аппарата визуального анализа GNU R.

Для выбранных структур проанализированы эмпирические зависимости биологической активности от химической структуры соединений. Проведено квантово-химическое моделирование и оценены химические свойства. Рассмотрены возможные схемы синтеза и спектральные параметры продуктов.

ВЗАЄМОДІЯ ТЕТРАХЛОРОЕТИЛЕНУ З ПОХІДИМИ ІМІДАЗОЛУ, БЕНЗІМІДАЗОЛУ, ІНДОЛУ ТА ПІРРОЛУ

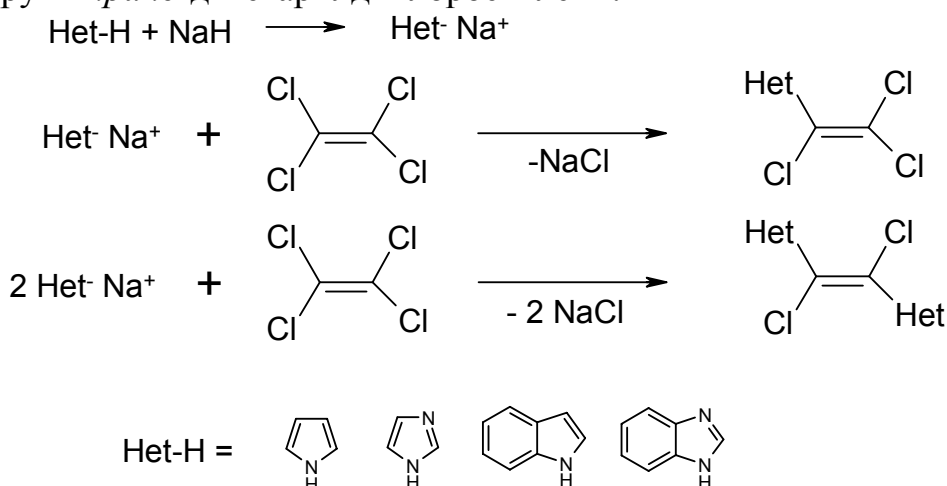
Данилко Д. І.¹ Петко К. І.,² Майборода О. І.¹

¹ Київський національний університет технологій та дизайну

² Інститут органічної хімії НАН України

kirpet@ukr.net

Досліджено взаємодію натрієвих похідних найбільш широко відомих азолів – імідазолу, бензімідазолу, індолу та пірролу з тетрахлороетиленом. Знайдено що на відміну від аналогічних реакцій первинних та вторинних амінів, що утворюють гідролітично не стійкі продукти заміщення, які розкладаються вологою повітря до амідів дихлорооцтової кислоти, гетероциклічні азотовмісні нуклеофіли утворюють стійкі до гідролізу трихлоровінільні похідні відповідних гетероциклів при дії надлишку тетрахлороетилену. Швидкість проходження реакції та вихід продукту сильно залежить від природи гетероциклу на нуклеофільності його натрієвої солі. Так бензімідазоліл натрій реагує тільки при нагріванні до 80-90 °С. Навіть за 4 годин реакція не доходить до кінця, тому було отримано низький (10%) вихід цільового продукту. Дещо швидше проходить взаємодія імідазоліл натрію. З іншого боку натрієві похідні індолу та пірролу реагують вже при кімнатній температурі з екзотермічним ефектом. Реакція повністю проходить за 20-40 хвилин. Виходи цільових продуктів високі (60-80%). При взаємодії натрієвої солі гетероциклу з тетрахлороетиленом у мольному співвідношенні 2:1 у випадках індолу та пірролу були отримані відповідні продукти заміщення двох атомів хлору - *транс*-дигетарилдихлороетилену.



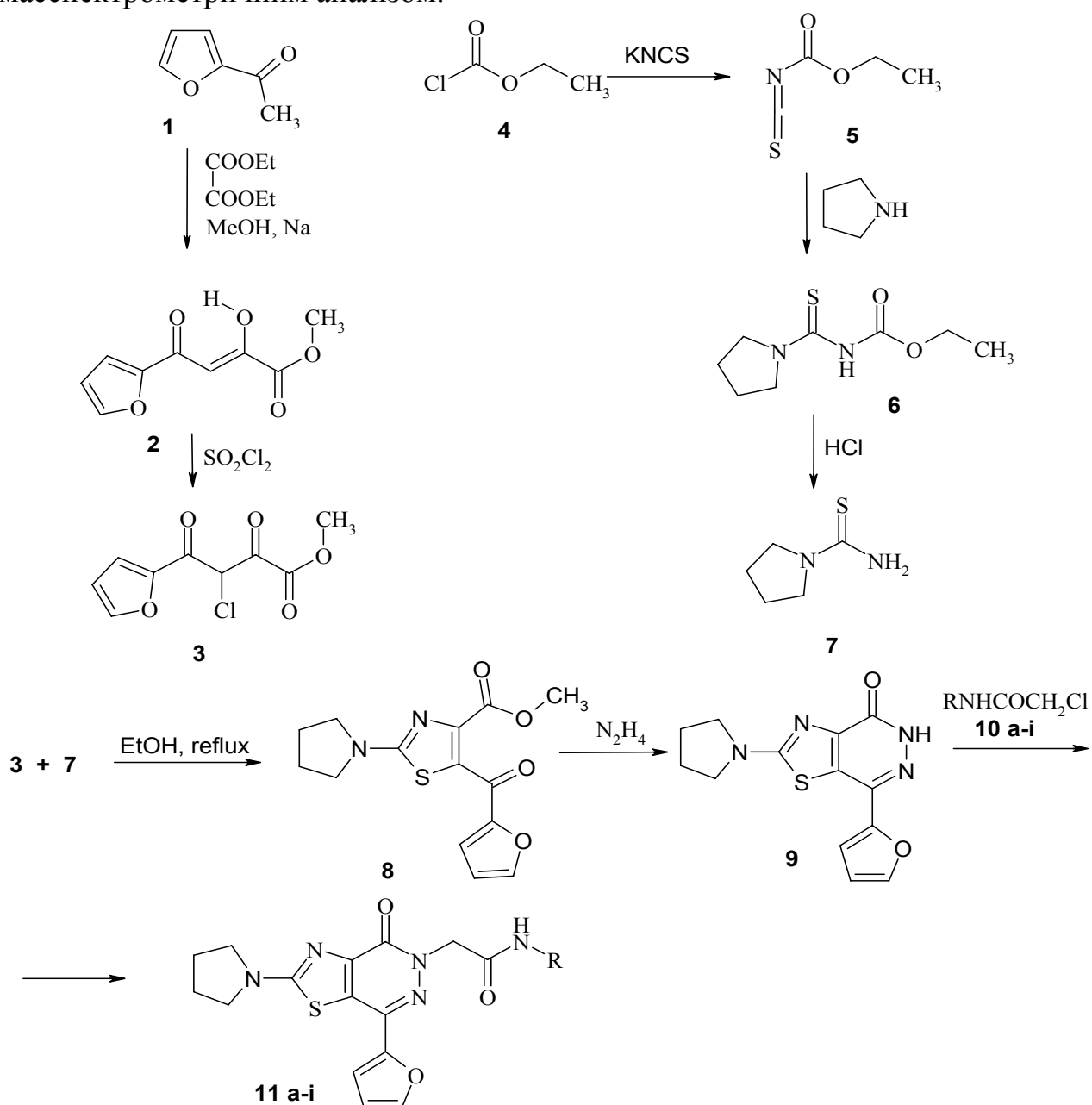
СИНТЕЗ ТА АНАЛГЕТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОХІДНИХ [1,3]ТІАЗОЛО[4,5-*d*]ПІРИДАЗИН-4(5*H*)-ОНІВ

Демченко С. А., Ядловський О. Є.

ДУ «Інститут фармакології та токсикології НАМН України»

demcha_chem@ukr.net

Синтезовано ряд нових 5-*N*-заміщених 2-*N*-піролідиніл-7-(2-фурил)-[1,3]-тіазоло[4,5-*d*]піридазин-4(5*H*)-онів **11a-i** із 7-(2-фурил)-2-піролідин-1-іл-[1,3]-тіазоло[4,5-*d*]піридазин-4(5*H*)-ону **9** алкілуванням *N*-заміщеними хлороацетамідами в розчині диметилформаміду в лужному середовищі. Будову та чистоту всіх отриманих речовин підтверджено даними ЯМР ¹H спектроскопії та хромато-маспектрометричним аналізом.



R = *i*-Pr, cyclopentyl, 4-CH₃-C₆H₄-CH₂, 4-C₂H₅O-C₆H₄, 2,6-(CH₃)₂-C₆H₃, Ph, 3,4-(OCH₂O)-C₆H₃, 2,4-(CH₃O)₂-C₆H₃, 4-H₂NC(O)-C₆H₄

В досліджах *in vivo* на моделях “гаряча пластина” та “корчі, викликані оцтовою кислотою”, досліджено аналгетичну активність синтезованих сполук та показано, що введення електронодонорних замісників в пара- та орто-/пара-положення арильного фрагменту біля амідного атому азоту 5-го положення гетероциклічної системи приводить до посилення аналгетичного ефекту похідних 5-*N*-заміщених 7-(2-фурил)-2-піролідин-1-іл[1,3]тіазоло[4,5-*d*]піридазин-4(5*H*)-онів.

СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛО[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]УНДЕЦИЛ-4-АМІНУ

Дубина Д. М., Колісник К. В., Мішура А.М., Шамота Т. В., Родіонов В. М.

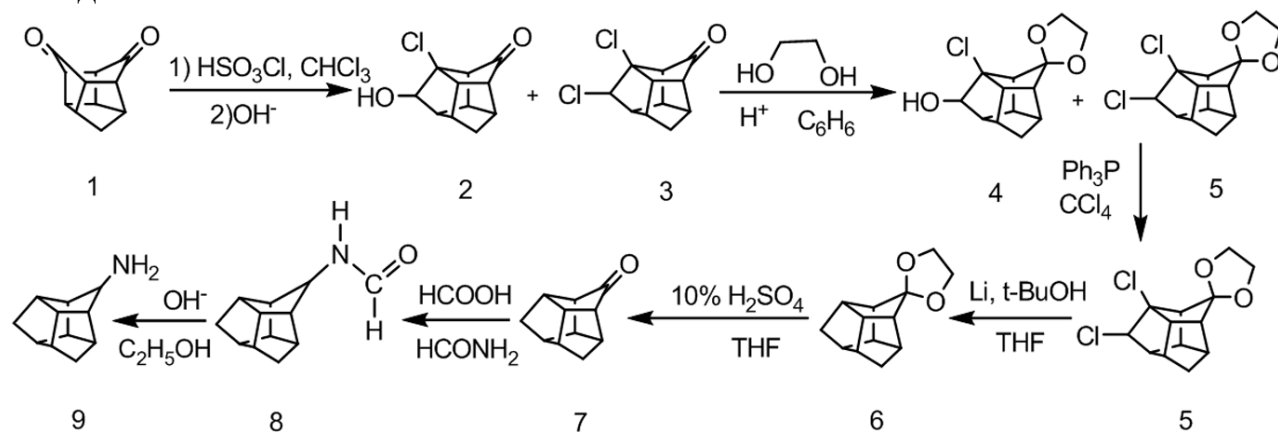
Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут”

drofa2010@list.ru

Поліциклічні каркасні аміни мають важливе фармацевтичне застосування: від лікування нейродегенеративних захворювань, таких як хвороби Паркінсона та Альцгеймера, до використання в якості противірусних агентів. *D*₃-трисгомокубановий каркас має високу ліпофільність і конформаційну жорсткість, що особливо важливо при створенні нових лікарських препаратів. У даному повідомленні представлений зручний спосіб синтезу пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундецил-4-аміну.

Перегрупування пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундека-8,11-діону (**1**) проводили в суміші хлорсульфонової кислоти [1] з хлороформом, гідроліз продуктів реакції здійснювався в 10%-ому розчині гідрокарбонату натрію. Це дозволило отримати суміш кетонів (**2**, **3**) без домішок хлорсульфонільного похідного.

Рис. 1. Схема синтезу пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундецил-4-аміну

Суміш етиленкеталів (**4**, **5**) отримували кип'ятінням, без попереднього розділення, суміші хлоргідрокетона (**2**) і дихлоркетона (**3**) з етиленгліколем в бензолі в присутності *n*-толуолсульфої кислоти. Хлордегідроксилювання проводили в системі CCl₄ – P(Ph)₃. Дихлоркеталь (**5**) відновлювали в системі літій-*трет*-бутанол в тетрагідрофурані з утворенням *D*₃-кеталю (**6**) який гідролізували сумішшю 10%-ої сірчаної кислоти і ТГФ з утворенням *D*₃-трисгомокубанону (**7**). Формаїдне похідне (**8**) отримували реакцією з формаїдом в присутності мурашиної кислоти при температурі 100°C гідроліз якого 5% спиртовим розчином NaOH дозволив отримати пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундецил-4-амін (**9**).

[1] Г.А. Толстикова, Б.М.Лерман, Ф.З. Галин. *Журн. орг. Хімії*, 1976, 12, 1133.

ОТРИМАННЯ 9 ТА 10 ДИЗАМЩЕНИХ ПОХІДНИХ C₅-ТРИСГОМОКУБАНУ

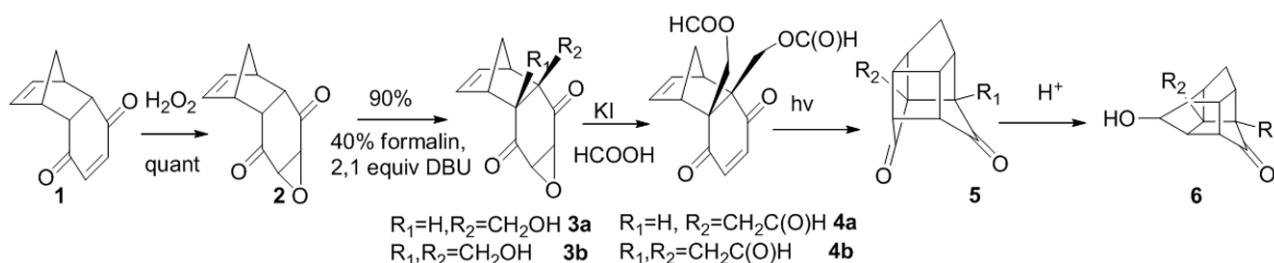
*Жигadlo Є. Ю.¹, Мітленко О. Г.¹, Шарapa Д. І.²,
Гайдай О. В.¹, Левандовський І. А.¹, Шубіна Т. Е.²*

¹ Національний технічний університет України
«Київський Політехнічний Інститут»

² Центр Комп'ютерної Хімії та Міждисциплінарний Центр Молекулярних
Матеріалів, університет Ерланген-Нюрнберг
omitlenko@gmail.com

Напрямок каркасної хімії, що постійно розвивається є отримання потенційно біологічно активних похідних C₅-трисгомокубану. Для їх отримання використовують пряму функціоналізацію не заміщеного вуглеводню та синтез на основі заміщених хінонів і похідних циклопентадієну. Велика різниця в відносній стійкості катіонів та радикалів C₅- трисгомокубану в різних положеннях унеможлиблює застосування методу прямої функціоналізації [1]. Два інших методи через низку причин також виявилися не прийнятним для синтезу 9- і 9,10- похідних C₅- трисгомокубану.

Нами запропоновано новий підхід для синтезу 9- і 9,10- похідних C₅-трисгомокубану. В якості вихідної сполуки було використано адукт реакції Дільса-Альдера **1**, який перетворювали в 5-оксатетрацикло[7.2.1.0^{2,8}.0^{4,6}]додец-10-ен-3,7-діон (**2**) взаємодією з пероксидом водню, який в результаті формілювання приводить до утворення **3a** та **3b** відповідно.



Однією з найбільших складностей даної схеми стало зняття епоксидного захисту. Відома значна кількість різних методів, однак всі вони виявилися не прийнятними через низькі виходи реакції, не доступність реагентів та складність синтезу.

Використання йодиду калію в мурашиній кислоті дозволило з 50% виходом отримати не описаний в літературі бісформільний естер **4**, будову якого підтверджено спектрами ЯМР ¹H і ¹³C.

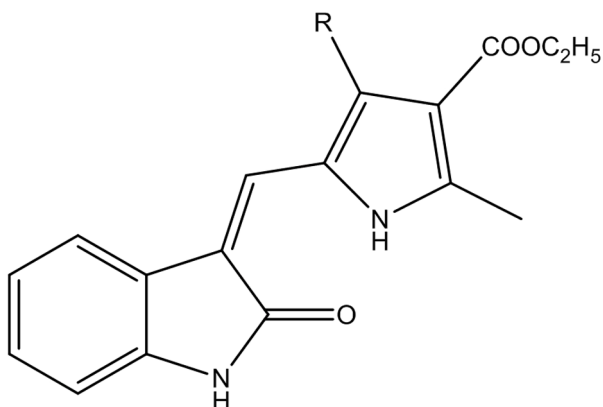
[1] D.I. Sharapa, A.V. Gayday, A.G. Mitlenko, I.A. Levandovskiy, T. E. Shubina, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, – p. 2554

НОВЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К 4-ЗАМЕЩЁННЫМ 2-МЕТИЛ-3-КАРБОКСЭТИЛ-5-((2-ОКСОИНДОЛИН-3-ИЛИДЕН)МЕТИЛ)-1Н-ПИРРОЛАМ – ЭФФЕКТИВНЫМ ИНГИБИТОРАМ РЕЦЕПТОРНЫХ КИНАЗ

Ичетовкина Е. В., Шило И. С., Папонов Б. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина1

ichetovkina_k@mail.ru , boris.v.paponov@univer.kharkov.ua



Производные 4-замещенных 2-метил-5-((2-оксоиндолин-3-илиден)метил)-1Н-пиррол-3-карбоновых кислот известны как эффективные ингибиторы рецепторных киназ – ферментов, принимающих активное участие в регуляции процессов пролиферации, дифференциации и апоптоза стволовой клетки. До сих пор единственный синтетический подход к ним заключался во взаимодействии оксиндолов с соответствующими замещенными 2-пиррол-карбальдегидами.

Нами предложен альтернативный синтетический подход к этим соединениям, заключающийся во взаимодействии производных 2-незамещенных пиррол-4-карбоновых кислот с 3-(гидроксиметил)-индолин-2-оном. Показано, что этот метод эффективен для синтеза известного 2,4-диметил-3-карбоксэтил-5-((2-оксоиндолин-3-илиден)метил)-1Н-пиррола и малоизученных 4-арилзамещенных 2-метил-3-карбоксэтил-5-((2-оксоиндолин-3-илиден)метил)-1Н-пирролов.

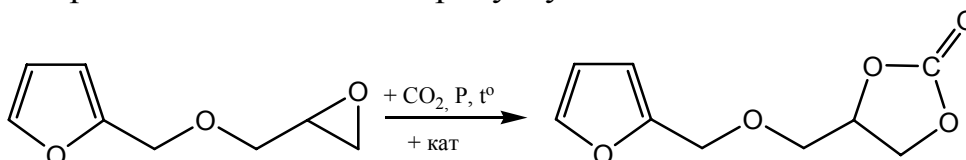
Строение синтезированных соединений подтверждено методами ЯМР ^1H и масс-спектропии. Неописанные ранее соединения были отправлены на исследования в Национальный Институт Рака США, для изучения их антипролиферативных свойств.

ВДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДІВ СИНТЕЗУ ЦИКЛОКАРБОНАТУ РЕАКЦІЮ КАРБОНІЗАЦІЇ ФУРФУРИЛГЛІЦИДНОГО ЕТЕРУ

Калкаманова О.С., Чешко А.О., Літвінов Д.О., Каратєєв А.М., Пантелєєва Л.В.
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
panteleeva@kpi.kharkov.ua

Сучасне суспільство залежить від викопних видів палива як основного джерела енергії, внаслідок чого в атмосферу виділяється як побічний продукт згоряння CO₂- парниковий газ, який вважають основною причиною зміни клімату на планеті. Пошук альтернативних джерел енергії та розробка систем для уловлювання промислових викидів CO₂ – актуальний напрямок сучасної науки, а використання CO₂ як сировини в хімічному виробництві (при досить м'яких реакційних умовах) дозволить одночасно знизити викиди CO₂ в атмосферне повітря та забезпечить хімічну промисловість альтернативним, відновлюваним, нетоксичним й економічним джерелом сировини. Приклад хімічної утилізації CO₂ у промислових масштабах – це синтез циклокарбонатів (ЦК) каталітичною реакцією карбонізації епоксидних сполук. ЦК – сировина для органічного та полімерного синтезу (полікарбонатів і поліуретанів), також їх застосовують як полярні апротонні розчинники та електроліти для літій-іонних батарей.

Метою наших досліджень було вдосконалення методів синтезу ЦК – 4-(фурфурил-оксиметил)-1,3-діоксолан-2-ону у присутності традиційних онієвих каталізаторів як результат дослідження впливу тиску CO₂ та вмісту каталізаторів на вихід готового продукту:



Як вихідну епоксидну сполуку використовували фурфурилгліцидний етер (30 г) – поновлювану сировину, що промислово виробляється з продуктів переробки біомаси (пентози), як каталізатори – тетрабутиламоній бромід (ТБАБ), триетилбензиламоній хлорид (ТЕБАХ) і тетрафенілфосфоній бромід (ТФФБ). Карбонізацію проводили під тиском CO₂ $P = 3$ МПа (вихідним) в реакторі ($V = 300$ мл) при температурі 90 °С протягом 8 годин, при цьому найбільшу каталітичну активність виявив ТФФБ (2 %, мас.) – ступінь конверсії епоксидних груп $\alpha = 97$ %, тому карбонізацію під атмосферним тиском проводили тільки у присутності ТФФБ (2 %, мас.). Були визначені порядок реакції та константа швидкості реакції:

- під вихідним тиском CO₂ $P = 3$ МПа: $n = 1$; $k = 0,689 \times 10^{-2}$, с⁻¹;
- під атмосферним тиском: $n = 2$; $k = 0,01719$ л×моль⁻¹×с⁻¹.

Таким чином, встановлено, що 4-(фурфурил-оксиметил)-1,3-діоксолан-2-он можна синтезувати під атмосферним тиском – після 8 годин реакції $\alpha = 90$ %.

ПРОГНОЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ QSPR МЕТОДОЛОГИИ

Клименко К. А.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

alhimikir@rambler.ru

Растворимость органических веществ в воде является важным свойством, играющим огромную роль в их поведении в разнообразных процессах, таких как абсорбция и транспорт лекарственных средств в живых организмах, коррозия металлов, вымывание загрязняющих примесей и воздействие загрязняющих агентов на земную экосистему, отложение минералов и т.д.

В данной работе сделана попытка спрогнозировать зависимость между структурой органических веществ и растворимостью при разной температуре с помощью QSPR методологии. Данные по растворимости в воде при различных температурах для исследуемых органических соединений были взяты из справочника [1]. Расчет структурных дескрипторов исследуемых молекул проводился в рамках 2D-QSPR подхода на основе симплексного представления молекулярной структуры [2]. Метод PLS был использован для установления связи структура-свойство.

Целью настоящей работы является построение моделей, предсказывающих растворимость различных органических соединений при определенных температурах, а также анализ влияния заместителей в бензольном кольце на растворимость с изменением температуры. Полученные модели характеризуются высокими статистическими характеристиками и описывают влияние структуры исследуемых молекул на растворимость при различных значениях температуры.

[1] S. Yalkovsky, Y. He Handbook of aqueous solubility data. – 2003, CRC Press LLC.

[2] V. E. Kuz'min, A. G. Artemenko, E. N. Muratov, J. Comp. Aid. Mol. Des. 2008, 22, 403–421.

КІНЕТИКА РЕАКЦІЇ С-АЗОСПОЛУЧЕННЯ 9,10-АНТРАХІНІЛДІАЗОНІЮ

Конуп В. О., Луцишин В. М., Тарас Т. М., Лучкевич Є. Р., Галярник Д. М.
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
lucyshyn@inbox.ru

Азобарвники є самою численною й найбільш важливою групою органічних барвників. На їхню частку припадає майже третина від усього виробництва барвників, а по числу представників вони стоять на першому місці серед всіх інших класів барвників.

Метою нашої роботи було дослідження кінетики реакції азосполучення солей діазонію, для визначення оптимальних умов проведення реакції. В результаті досліджень виявлено, що в кислому рН середовища реакція С-азосполучення з борфлуоридом діазонію – проходить найповільніше, з великою кількістю побічних реакцій.

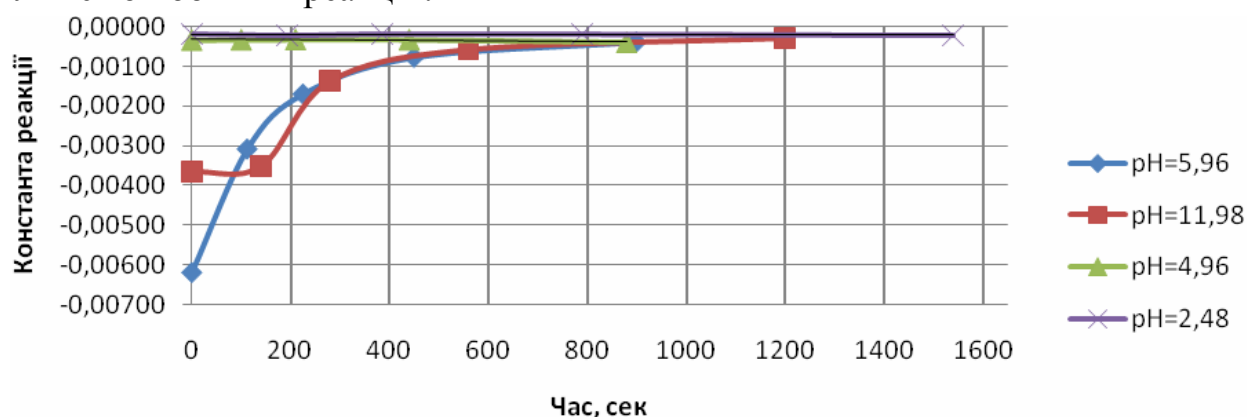
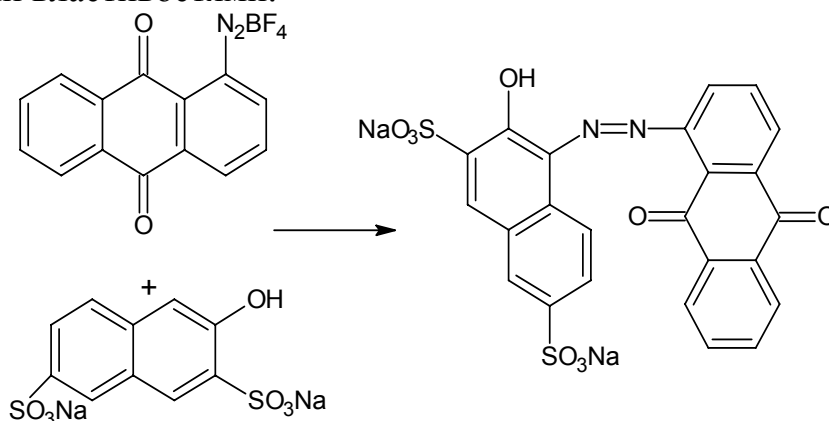


Рис. 1. Залежність константи швидкості від рН середовища для борфлуориду діазонію.

В той же час при використанні сульфату 1-антрахінондіазонію утворюється продукт, що не відповідає наведеній нижче формулі та володіє індикаторними властивостями.



Що не співпадає з існуючими теоріями азосполучення. Для синтезованих барвників були визначені такі значення Rf : 0,71 та 0,57 отриманих відповідно з борфлуориду та сульфату антрахіноніл діазонію.

ТЕРМОХИМОЛИЗ РАЗНОВОССТАНОВЛЕННЫХ УГЛЕЙ ДОНБАССА

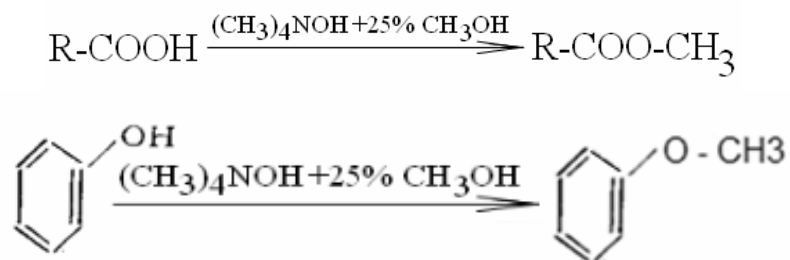
Коренкова И. Н., Сафин В. А., Бутузова Л. Ф., Стефанова М.

Донецкий национальный технический университет

IrinaKorenkova-1990@mail.ru

В настоящее время доказано, что строение органической массы изометаморфных разновосстановленных углей не является тождественным. При равной степени метаморфизма восстановленные угли (тип *в*) всегда содержат в своем составе большее количество водорода и серы, чем слабевосстановленные угли (тип *а*). Наблюдаются также различия в качественном и количественном содержании функциональных групп, входящих в состав органической массы углей типов *а* и *в*.

Аналитический пиролиз широко используется для изучения структуры и свойств самых различных материалов органического происхождения. Десятилетие назад традиционный пиролиз был улучшен путем нагрева пробы в присутствии гидроксида тетраметиламмония, известного как «пиролиз метилирующий», или «термохимоллиз». Метилирующий пиролиз опробован на различных био- и геологических материалах и на сегодняшний момент является одним из мощнейших средств для изучения биополимеров, гуминовых веществ, угля. Термохимоллиз при температурах 400 – 500 °С используют для обнаружения карбоновых кислот, адсорбированных в осадочных горных породах. Тетраметиламмоний в этом случае препятствует разрушению кислородсодержащих групп или образует с продуктами деструкции простые и сложные метиловые эфиры.



В данной работе метилирующий пиролиз впервые применен для изучения каменных углей. Цель – исследование геохимических аспектов образования разновосстановленных углей Донбасса, особенностей их состава и строения.

В качестве объектов исследования были использованы две пары Донецких углей марок Д и Ж разных типов по восстановленности: типы «а» (Д_а, Ж_а) и «в» (Д_в, Ж_в).

Результаты гравиметрического анализа показали, что на выход продуктов термохимоллиза влияет как степень метаморфизма угля, так и его тип по восстановленности. Как видно из рис. 1, угли марки Д дают большее количество жидких продуктов (ЖП) по сравнению с углями марки Ж. Восстановленные угли продуцируют в 1,4 – 1,6 раза больше смолы по сравнению со слабевосстановленными.

Компонентный анализ ЖП, осуществленный методом хроматографии на пластине, показал значительное содержание в них фенола (рис. 2).

Из представленных результатов следует, что на выход и состав продуктов термохимического разложения влияет как марка угля, так и тип угля по восстановленности.

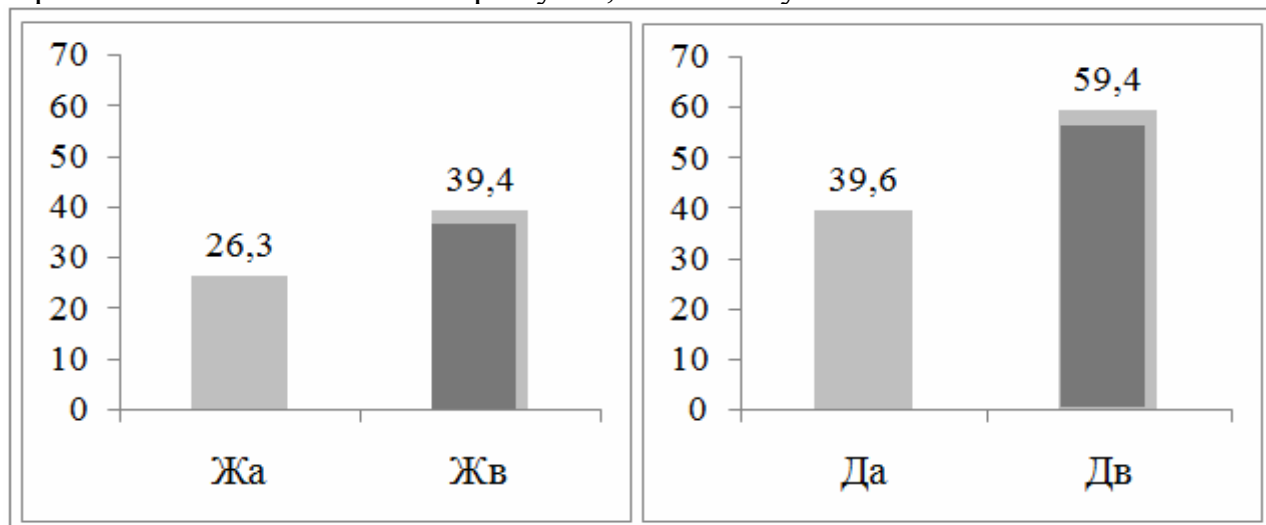


Рис. 1. Выход продуктов термохимического разложения, % мас.

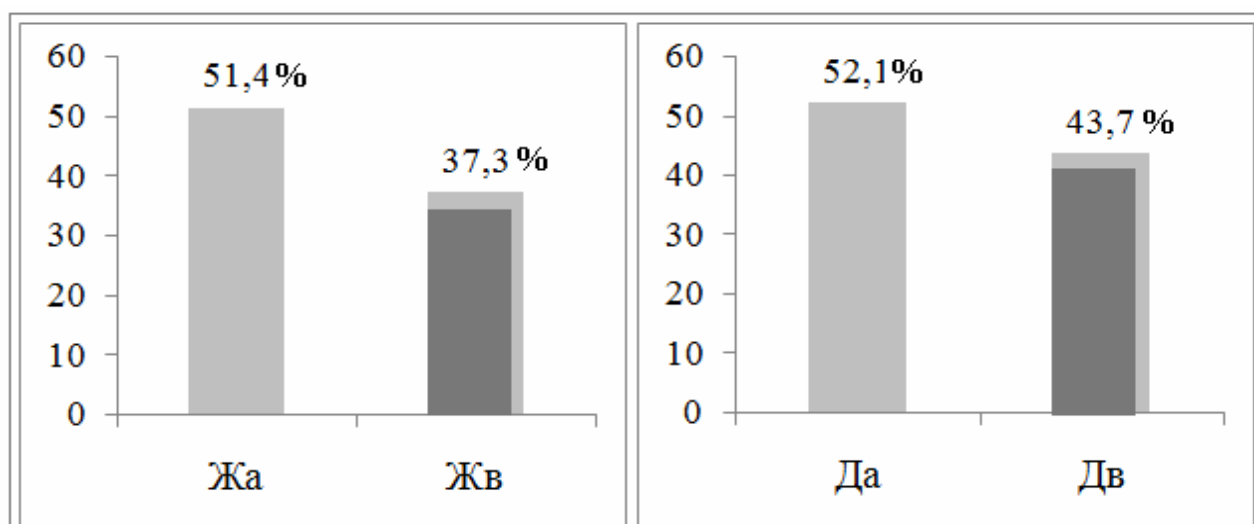


Рис. 2. Количество фенола, содержащееся в ЖП термохимического разложения, % мас.

[1]. Гагарин, С.Г. Проблема восстановленности углей. 1. Характерные признаки разновосстановленных углей. Кокс и химия. – 2004, № 4. – С.3-11.

[2]. McKinney, D.E. Characterization of peatified and coalified wood by TMAH thermochemolysis. McKinney, D.E., Hatcher, P.G.// International journal of Coal Geology – 1996. – V. 32. – P. 217-228.

[3]. Гюльмалиев, А.М. Теоретические основы химии угля. – М.: Изд.-во МГГУ, 2003. – 524 с.

ТЕРМОЧУТЛИВІ СПІВПОЛІМЕРНІ ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ N-ІЗОПРОПІЛАКРИЛАМІДУ

Коротич О. І.¹, Самченко Ю. М.¹, Комарський С. А.²

¹ Інститут біоколоїдної хімії ім.Ф.Д.Овчаренка,

² Принстонські лабораторії бімолекулярних досліджень,

korotysh.elena@gmail.com

Термочутливі полімери належать до класу «розумних» полімерних систем і здатні змінювати свої властивості при зміні умов навколишнього середовища (в даному випадку температури). Одним з найбільш досліджених термочутливих мономерів є N-ізопропілакриламід (НІПАА) з температурою фазового переходу близько 32 °С. При співполімеризації НІПАА з гідрофобними мономерами (акрилонітрил) температура фазового переходу знижується, при співполімеризації з гідрофільними (акриламід, акрилова кислота, аліламін) – збільшується. Крім гідрофільно-гідрофобного балансу на температуру фазового переходу співполімерних гідрогелів також впливає іонна сила розчину, вплив якої на полімерні гідрогелі вивчений недостатньо.

Дана робота присвячена розробці методів синтезу співполімерних гідрогелів на основі N-ізопропілакриламиду, акриламиду, акрилонітрилу, акрилової кислоти і аліламіну, дослідженню впливу складу матриці, іонної сили, рН на рівноважний ступінь набухання, а також вивченню фізико-хімічних властивостей співполімерних гідрогелів.

Просторово-зшиті співполімерні матриці були отримані методом радикальної полімеризації мономерів у водному розчині. В якості зшиваючого агенту використовувався біфункціональний мономер N,N'-метиленбісакриламід.

Фізико-хімічні властивості отриманих гідрогелів були охарактеризовані з використанням скануючої електронної мікроскопії, просвітлюючої електронної мікроскопії, диференціальної скануючої калориметрії, термогравіметричного аналізу тощо.

На рис.1 показано залежність рівноважного ступеню набухання (спів)полімерних гідрогелів на основі НІПАА і акриламиду (АА). Для матриць із вмістом НІПАА 100-90 % спостерігається різкий фазовий перехід, при вмісті НІПАА 80-50 % відбувається трансформація різкого фазового переходу в плавний, при подальшій зменшенні частки НІПАА нижче 25 % відбувається втрата гідрогелем термочутливих властивостей, причому температура фазового переходу збільшується із збільшенням частки гідрофільного мономеру (акриламиду).

Було також показано, що для співполімерних гідрогелів на основі НІПАА і АА критичне значення іонної сили, вище якого матриця знаходиться в сколапсованому стані збільшується із збільшенням частки гідрофільного мономеру (рис.2) і при зниженні температури.

Таким чином, розроблені (спів)полімерні гідрогелеві системи можуть використовуватися у якості терапевтичних систем з адресною доставкою і

керованим вивільненням інкорпорованих лікарських засобів, а також для створення рН та термочутливих роздільчих мембран, сенсорів та датчиків.

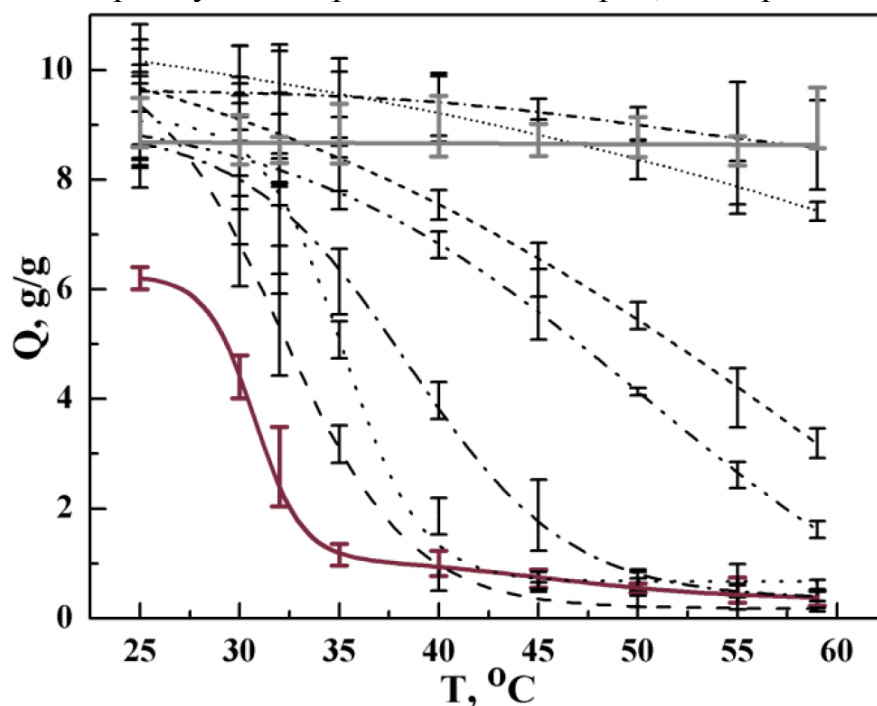


Рис.1. Залежність рівноважного ступеню набування (спів)полімерних гідрогелів на основі НІПАА і АА від температури: 100 % НІПАА (—); 97.5 % НІПАА (---); 95 % НІПАА (....); 90 % НІПАА (-.-.); 80 % НІПАА (-.-.); 75 % НІПАА (-.-.); 50 % НІПАА (.....); 25 % НІПАА (-.-.); 0 % НІПАА (—).

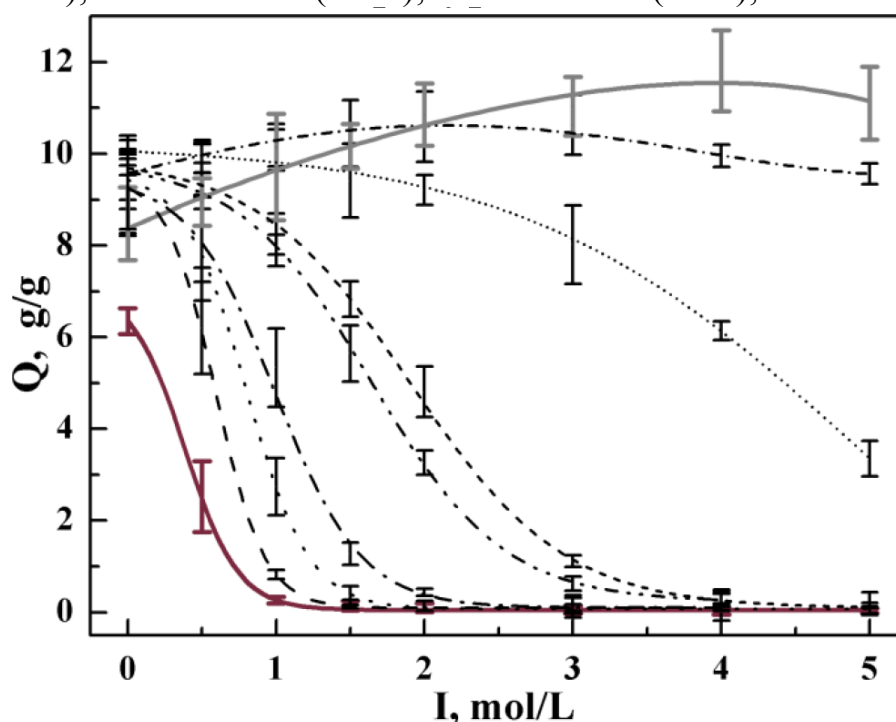


Рис.2. Залежність рівноважного ступеню набування (спів)полімерних гідрогелів на основі НІПАА і АА у воді і водних розчинах натрій хлориду при 25 оС: 100 % НІПАА (—); 97.5 % НІПАА (---); 95 % НІПАА (....); 90 % НІПАА (-.-.); 80 % НІПАА (-.-.); 75 % НІПАА (-.-.); 50 % НІПАА (.....); 25 % НІПАА (-.-.); 0 % НІПАА (—).

СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ САЛИЦИЛАТА БИС(ТИОСЕМИКАРБАЗИДА) МЕДИ(II)

Костова С. И., Грекова А. В., Иванченко П. А., Собор Ю. К.
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
Alla785@ukr.net

Синтез полимеров в условиях радикального инициирования и металлокомплексного катализа – одно из актуальных направлений в современной полимерной химии.

Задача данной работы состояла в изучении инициирующей активности салицилата бис(тиосемикарбазид) меди(II) /СТМ/ и системы гидропероксид третичного бутила /ГПТБ/ - СТМ при полимеризации стирола/Ст/ в массе в температурном диапазоне 333 – 393 К.

Кинетику полимеризации Ст изучали методом дилатометрии. На первом этапе работы получена совокупность экспериментальных данных по полимеризации стирола в присутствии индивидуального СТМ, концентрацию которого варьировали в интервале $(0,1-6, 0) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Она однозначно свидетельствует о том, что СТМ является источником свободных радикалов. Радикальный механизм полимеризации доказан путем использования метода ингибиторов.

Проведен расчет скорости инициирования по скорости и степени полимеризации Ст, а также с применением метода ингибиторов. Удовлетворительная сходимость их значений указывает на достоверность полученных данных.

Исходя из температурной зависимости (333 – 393 К) скорости полимеризации стирола, рассчитаны значения эффективной энергии активации инициирования $E_{\text{иниц.}}$ при использовании СТМ, как инициатора. Показано, снижение $E_{\text{иниц.}}$ от 160 кДж/моль при термополимеризации Ст до 100 кДж/моль – в присутствии СТМ.

Методом Вант-Гоффа определены значения порядка реакции по инициатору и мономеру. Кинетика полимеризации стирола в присутствии СТМ описывается уравнением: $V_p = k [\text{Ст}] \cdot [\text{СТМ}]^{0,3}$

На втором этапе работы проведено изучение инициирующей активности системы ГПТБ – СТМ при полимеризации Ст в температурном интервале 333-363К. Установлено, что значение скорости полимеризации стирола в присутствии системы ГПТБ – СТМ, существенно превышает аддитивное значение скоростей полимеризации Ст, инициированной индивидуальными СТМ и ГПТБ.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что СТМ является эффективным катализатором разложения высоко-температурного ГПТБ на свободные радикалы в более мягких условиях.

Методом вискозиметрии определены молекулярные массы полимеров, полученных в присутствии ТСМ и системы ГПТБ - СТМ и проведен их сравнительный анализ.

ОБЕРТАЛЬНА ДИФУЗИЯ НІТРОКСИЛЬНОГО ПАРАМАГНІТНОГО ЗОНДУ У МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІУРЕТАНАХ РІЗНОЇ ТОПОЛОГІЇ

Лобко Є. В., Гаголкіна З. О., Козак Н. В., Кленко В. В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

lobko_zhenia@i.ua

Методом ЕПР досліджено динаміку нітроксильного парамагнітного зонду (пмз), введеного у мідьвмісні поліуретани (ПУ) різної топології, в яких завдяки комплексоутворенню між сполуками металу і функціональними групами ПУ формуються вузли координаційного зшивання. Як нітроксильний пмз було використано стабільний радикал 2,2,6,6,-тетраметилпіперидин-1-оксил (ТЕМПО). Для кількісного налізу динаміки пмз у середовищі, що зондується, визначали час кореляції обертання пмз (τ) за формулою:

$$\tau = 6,65 \Delta H_{(+1)} \left(\sqrt{I_{(+1)} / I_{(-1)}} - 1 \right) 10^{-10} \text{ c}$$

де $H_{(+1)}$ – ширина компоненти спектру у слабкому полі, у гаусах; $I_{(+1)}$, $I_{(-1)}$ інтенсивності компонент у слабкому та сильному полі, відповідно.

В таблиці наведено величини часу кореляції (τ), які характеризують загальмованість обертальної дифузії ТЕМПО у лінійних та сітчастих ПУ (ЛПУ та СПУ, відповідно).

Таблиця

Система	$\tau \cdot 10^{-10}$, с	Система	$\tau \cdot 10^{-10}$, с
СПУ-0	69	ЛПУ-0	53
СПУ-1%Cu(tfacac) ₂	66	ЛПУ-1%Cu(tfacac) ₂	68
СПУ-1%Cu(eacac) ₂	62	ЛПУ-1%Cu(eacac) ₂	60
СПУ-1%Cu(acac) ₂	63	ЛПУ-1%Cu(acac) ₂	65

Показано, що топологічна будова ПУ суттєво впливає на рухливість макроланцюгів. Крім того вплив хелатних координаційних сполук міді (2+) є протилежним для ЛПУ та СПУ.

Так, введення комплексів міді веде до зростання τ і відповідного зменшення рухливості полімерних ланцюгів у металовмісних ЛПУ, порівняно з ЛПУ-0. Це можна пов'язати з утворенням координаційних центрів зшивання у полімері за рахунок комплексоутворення між сполуками міді (2+) та функціональними групами ЛПУ.

Для мідьвмісних СПУ, навпаки, рухливість полімерних ланцюгів зростає порівняно з СПУ-0. Причиною цього може бути переважне комплексоутворення між сполуками міді (2+) та уретановими групами СПУ, наслідком якого є перерозподіл водневих зв'язків та вивільнення гнучкої етерної компоненти.

СЕЛЕКТИВНЕ ОКИСНЕННЯ АЛКІЛЦИКЛОГЕКСАНІВ КАТАЛІЗОВАНЕ N-ГІДРОКСИФТАЛІМІДОМ

Логвиненко І. Г., Дубина М. С., Жук Т. С.

Національний технічний університет України

«Київський Політехнічний Інститут»

logvinenko_ivan@ukr.net

Алкілциклогексани є доступною сировиною для органічного синтезу, оскільки добуваються безпосередньо з нафти або каталітичним відновленням алкілбензолів, які у свою чергу є крупнонажними продуктами нафтохімічної промисловості. Більша частина алкілциклогексанів використовується як розчинники, головним чином через відсутність ефективних, високоселективних методів їх перетворень. Для функціоналізації близьких за енергією зв'язків С–Н в алканах зазвичай використовують електрофільні та радикальні агенти, а також сильні окиснювачі. Найзручнішими у використанні та найдешевшими є радикальні методи, які демонструють найбільш низьку селективність. Використання високоелектрофільних радикалів дозволяє зберегти наявні переваги радикальних методів, підвищивши селективність процесу. Особливу увагу привертає фталімідо-N-оксильний радикал (PINO•), який легко генерується з N-гідроксифталіміда (NHPI) під дією окисників [1].

Досліджуючи реакційну здатність циклічних алканів, а саме циклогексану **1**, етилциклогексану **2**, ізопропілциклогексану **3**, циклооктан **4**, циклододекан **5**, адамантан **6**, 1,3-диметиладамантан **7** (рис.1) в системі $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{CN}/\text{NHPI}$ в середовищі трифтороцтової кислоти було виявлено, що у більшості випадків в результаті відповідних перетворень селективно утворюється один або два продукти.

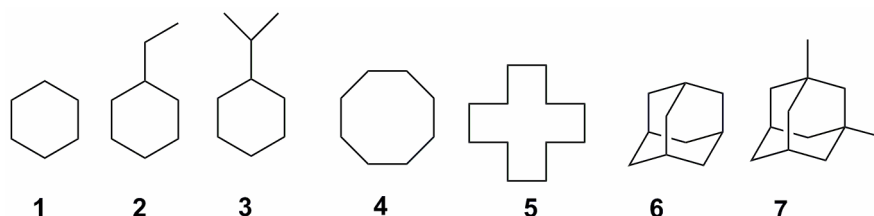


Рис. 1. Об'єкти дослідження

Зокрема виявилось, що використання цієї системи дозволяє отримати відповідні N-ацил-7-алкілазациклогептан-2-они з етилциклогексану **2** та ізопропілциклогексану **3** (схема 1) в одну стадію.

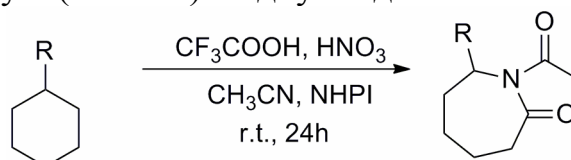


Схема 1. Синтез N-ацил-7-алкілазациклогептан-2-ону з алкілциклогексану

Дослідження механізму перетворень алканів у даній окиснювальній системі та реакційної здатності інших об'єктів продовжується.

[1] F. Recupero, C. Punta, *Chem. Rev.* **107**, 3800-3842 (2007).

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА β -D-ГЛЮКОЗАМИНИДОВ

Луцик А. А.

Таврический Национальный университет имени В.И. Вернадского
luschtschik@mail.ru

Подходы к построению 1,2-*транс*-гликозидной связи в 2-ацетидамо-2-дезоксид- β -D-глюкозе с помощью реакции переноса гликозильного остатка, ограничиваются немногочисленными примерами [1-4], а значительный синтетический потенциал этого способа гликозилирования является важной предпосылкой к поиску новых гликозил-доноров, способных к участию в подобных превращениях.

Нами предложен новый легкодоступный, высоко стабильный гликозил-донор – 1-глюкозаминилоксибензотриазол (1), который в среде кипящего дихлорметана реагирует с первичными и вторичными алифатическими и циклоалифатическими спиртами, а также с диизопропилиденгалактозой, в присутствии кислот Льюиса с образованием исключительно алкил- β -D-глюкозаминидов.

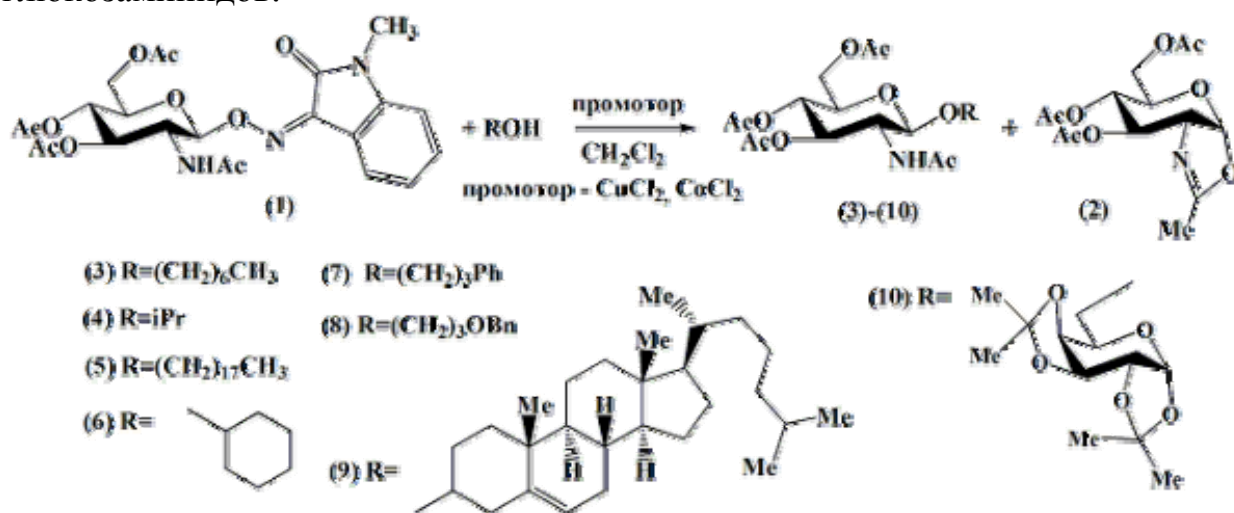


Рис. 1. Процесс переноса гликозильного остатка с 1-*O*-глюкозаминилоксибензотриазола на гликозил-акцептор

В качестве промоторов использовали безводные кислоты Льюиса – ZnCl₂, CdCl₂, CuCl₂, CoCl₂, NiCl₂, MnCl₂. Среди исследованных солей хлориды кобальта (II) и меди (II), проявили наибольшую эффективность. Сравнение промотирующей способности хлоридов меди (II) и кобальта (II) в условиях реакции переноса гликозильного остатка, показало, что применение CuCl₂ увеличивало вклад побочной реакции образования оксазолина (2). Поэтому дальнейшие исследования обсуждаемой реакции переноса гликозильного остатка проводили с использованием CoCl₂.

На примере реакции 1-глюкозаминилоксибензотриазола (1) с гептан-1-олом, выявлено влияние количества CoCl₂ на время и выход β -гептилгликозида (3). Максимальный выход гликозида – 77%, достигался при использовании 4-

кратного мольного избытка CoCl_2 . Найденные условия применены в синтезе изопропил-, октадецил-, циклогексил-, 3-фенилпропил-, 3-бензилоксипропил-, холестерилглюкозаминидов (**4-9**), а так же дисахарида (**10**). Строение всех синтезированных соединений, как *O*- β -глюкозаминидов, однозначно доказано ^1H -ЯМР-спектроскопией.

Использование в качестве промотора CoCl_2 , иммобилизованного на бентоните, позволило синтезировать глюкозаминид (**3**) при комнатной температуре с выходом 67%.

Предложенный подход не уступает известным способам синтеза *O*- β -гликозидов *N*-ацетилглюкозамина.

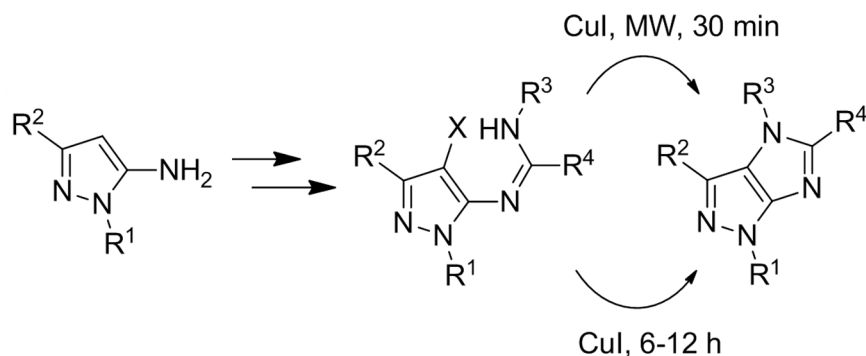
- [1] Hanessian S., Bacquet C., Lehong N. // Carbohydr. Res. **1980**,. 80. 17-22.
- [2] Hanessian S. / Hanessian S. – New York: Marcel Dekker, Inc, **1997**, 381-412.
- [3] Hanessian S., Lou B. // Chem. Rev. – **2000**,100,4443-4463.
- [4] Pistia-Brueggeman G., Hollingsworth R.I. // Carbohydr. Res. – **2003**, 338, 5, 455-458.

СИНТЕЗ ИМИДАЗО[4,5-С]ПИРАЗОЛ НА ОСНОВЕ МЕДЬ-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ГАЛОГЕНАМИДИНОВ

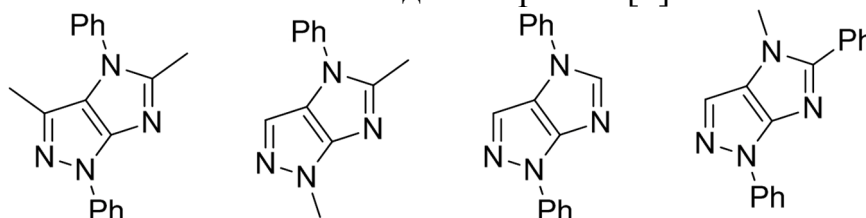
Любчак К. И., Назаренко К. Г.

Институт органической химии НАН Украины
kliubchak@gmail.com

Многие производные бициклических пиразолсодержащих систем представляют интерес, как соединения обладающие выраженной биологической активностью. В качестве примеров можно привести простейшие производные индазола, входящие в состав противорвотного препарата Granisetron, а также препарат Sildenafil, который применяется в урологии. В то же время, одна из простейших пиразолсодержащих систем - имидазо[4,5-с]пиразол практически не исследована из-за отсутствия эффективных методов построения этой системы.



В этой работе предлагается новый метод синтеза 4-замещенных имидазо[4,5-с]пиразолов, основанный на циклизации галогенамидинов в условиях медного катализа (реакция Бухвальда-Хартли). Исходные галогенамидины были получены несколькими методами из коммерчески доступных 5-аминопиразолов. Циклизация галогенамидинов была проведена двумя методами – в присутствии микроволнового излучения и без него. Для каждого из методов были найдены оптимальные условия (источник меди(I), лиганд, растворитель, основание, температура). Предложенный подход позволяет варьировать заместители во всех положениях системы имидазо[4,5-с]пиразола, а высокие выходы на промежуточных стадиях позволяют получать эти соединения в количествах более одного грамма [1].



[1] Liubchak, K.; Tolmachev, A.; Nazarenko, K., *J. Org. Chem.*, **2012**, *in press*. DOI: 10.1021/jo300176fl.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНУ, ПОЛІГІДРОКСИЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ ТА ІЗОПРОПОКСИД ТИТАНУ

Мартинюк І. С.

Інститут хімії високомолекулярних сполук

garry-strydoms@rambler.ru

Створення органо-неорганічних матеріалів, які поєднують властивості обох компонентів, є перспективним напрямком розвитку в хімії полімерів. Подібні матеріали відрізняються підвищеними механічними показниками, термічною стабільністю та оптимальними параметрами теплопереносу. З метою дослідження впливу вмісту неорганічної компоненти ($-\text{TiO}_2-$) в органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), що синтезовані на основі сітчастого поліуретану (ПУ) та органо-неорганічного кополімеру (ОНК) на основі гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) та ізопропоксид титану ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) до дії термоокиснювальної деструкції.

Вихідні ВПС та органо-неорганічні ВПС одержували на основі сітчастого ПУ та ГЕМА при співвідношенні ПУ/ПГЕМА 30/70 мас %. Концентрація ініціатора (2,2'-азо-біс-ізобутіронітріл) для вінільної складової - 0,025 моль/л. Мольне співвідношення ГЕМА/ $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ становило 4, 8, 12. Вихідні та органо-неорганічні ВПС досліджували методами термогравіметричного аналізу та аналізу механічних характеристик.

Термогравіметричний аналіз проводили з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D в інтервалі температур від 20 до 800 °C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції.

Результати термогравіметричного аналізу вихідних компонентів (ВПС, ОНК) та органо-неорганічних ВПС показують, що при підвищенні вмісту ($-\text{TiO}_2-$) в органо-неорганічному кополімері значно підвищується стійкість до окиснювальної деструкції в діапазоні 200- 410° C. При введенні в ВПС більш стійкого до термоокиснювальної деструкції кополімеру також підвищується термічна стійкість органо-неорганічної ВПС. Виявлено, що найбільша втрата ваги спостерігається для вихідної ВПС (49 %), а найменша втрата ваги для органо-неорганічних ВПС (27 %) з вмістом 3,2 % TiO_2 в температурному діапазоні 200- 410° C. Підвищення вмісту компоненту ($-\text{TiO}_2-$) до 8 мас.% в полімерних системах приводить до зниження термічної стійкості з ростом вмісту компоненту ($-\text{TiO}_2-$).

Механічні характеристики (міцність при розриві та відносне подовження) також залежать від вмісту компоненту ($-\text{TiO}_2-$). Зразок органо-неорганічної ВПС з найменшим вмістом 3,2 % TiO_2 характеризується найбільшим значенням міцності при розриві ($\sigma = 36,5$ МПа) та незначним відносним подовженням.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТРЕТИННИХ ПОХІДНИХ *D*₃-ТРИСГОМОКУБАНОУ

*Мітленко О. Г.*¹, *Макарук О. В.*¹, *Шарапа Д. І.*², *Гайдай О. В.*¹,
*Левандовський І. А.*¹, *Шубіна Т. Е.*²

¹ Національний технічний університет України
«Київський Політехнічний Інститут»

² Центр Комп'ютерної Хімії та Міждисциплінарний Центр Молекулярних
Матеріалів, університет Ерланген-Нюрнберг
omitlenko@gmail.com

Поліциклічні каркасні сполук цікавлять хіміків протягом останніх десятиліть, так як деякі їх похідні володіють біологічною активністю і були запропоновані для лікування вірусних захворювань (грип, герпес) та захворювань нервової системи. *D*₃- трисгомокубан перспективний в силу своєї високої симетрії і ліпофільності. Для того, молекула *D*₃- трисгомокубану проявляла вказані вище властивості, похідні повинні мати замісник в третинному положенні каркасу (положення 2,9). Однак, слід зауважити, що такі похідні труднодоступні.

Для побудови каркасу *D*₃- трисгомокубану із цільовими замісниками використовують підходи:

- безпосереднє введення замісника в молекулу, однак таким методом отримують переважно вторинні похідні.

- введення замісника на стадії конструювання каркасу. Ключовими прекурсорами в цьому підході є заміщені похідні 1,4-бензахінону та/і циклопентадієну.

Ми запропонували використати реакцію хлорсульфатування, відому для пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-8,11-діону (дикетону Куксона, **1**) [1] як шлях до третинних похідних *D*₃- трисгомокубану із замісником на осі С3.

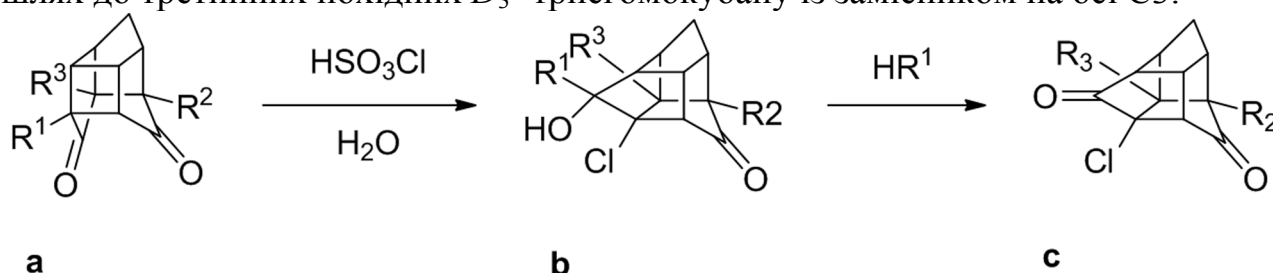


Рисунок 1. Взаємодія дикетонів 1-4 з хлорсульфоновою кислотою

N	R ₁	R ₂	R ₃
1	H	H	H
2	Cl	H	H
3	Br	Br	H
4	Br	H	Br

Так, в результаті взаємодії хлорсульфонової кислоти з дикетоном **1** та подальшого гідролізу в лужних умовах отримують хлоркетол **1c**.

В цих же умовах з 1-хлордикетону Куксона (**2**) [2] через відповідний хлорсульфонат отримано хлордикетон **2c**.

Цікаво було з'ясувати яким чином буде відбуватися перегрупування дизаміщених похідних дикетону Куксона. З цією метою нами проведено реакцію 1,9-дибромдикетону Куксона с хлорсульфоновою кислотою з отриманням дикетону **3c**, структуру якого підтверджено спектрами GC/MS, ^1H , ^{13}C та 2D.

З наведеного вище зрозуміло, що для отримання замісника на осі C3 каркасу D_3 -трисгомокубану необхідно перегрупування 1,10-дибромдикетону Куксона (**4**). Ми очікуємо на отримання дике тону **4c** як цікавого прекурсорю для подальших досліджень.

[1]G.A. Tolstikov; B.M. Lerman, F.Z. Galin, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, – № 43.

[2] D.I. Sharapa, A.V. Gayday, A.G. Mitlenko, I.A. Levandovskiy, T. E. Shubina, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, – p. 2554

МОДЕЛИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ОСНОВАННЫЕ НА СИМПЛЕКСНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Мокшина Е. Г.

Физико-химический институт имени А.В. Богатского

mokshinaelena@ukr.net

Актуальной задачей современной химии и химической технологии является прогнозирование и изучение свойств различных промышленно важных органических реагентов.

Для подавляющего большинства инженерных расчетов необходимо знание термодинамических свойств реагентов. Одними из важнейших характеристик такого рода являются критические параметры веществ.

Данная работа посвящена проблеме QSPR-моделирования (QSPR – Quantitive Structure-Property Relationship) критических температур органических веществ. Данные для моделирования были взяты из базы данных DIPPR. В выборку вошли органические соединения различных классов, в т.ч. насыщенные и ненасыщенные углеводороды, спирты, амины, простые и сложные эфиры.

QSPR-анализ является эффективным и мощным инструментом решения различного рода задач «структура-свойство», в т.ч. связанных с изучением критических параметров. Нами был использован QSPR-подход, основанный на симплексном представлении молекулярной структуры (СПМС), реализованный в виде комплекса компьютерных программ TheorChem Disk. Симплексы – четырехатомные фрагменты фиксированного состава, структуры, симметрии, и хиральности.

Алгоритм построения модели заключается в следующих этапах:

- 1) Разбиение молекул на симплексы;
- 2) Взвешивание вершин согласно различным физико-химическим свойствам (электроотрицательность, рефракция, параметры потенциала Леннарда-Джонса 6-12, частичные заряды на атомах, донор/акцептор водородной связи);
- 3) Присвоение вершине определенного типа согласно величине свойства, по которому она была взвешена;
- 4) Подсчет числа симплексов определенного типа. Именно число симплексов определенного типа является дескрипторами при построении модели.

Для анализа полученной матрицы данных был использован метод нелинейного статистического анализа Random Forest. В обучающую выборку вошло 143 соединения, во внешний тест – 18 соединений. Проверка робастности моделей осуществлялась методом 5-кратной кросс-валидации.

В результате были получены ряд моделей со следующими статистическими характеристиками: для обучающей выборки $R^2_{ws}=0.98$, для кросс-валидации $R^2_{cv}=0.82$, для внешней выборки $R^2_{ext.ts}=0.89$. Среднеквадратичная ошибка для

обучающей выборки составила 11,6 кельвин, для внешнего теста – 18,9 кельвин. Количественная интерпретация полученных моделей позволила получить величины относительного влияния молекулярных свойств на критическую температуру.

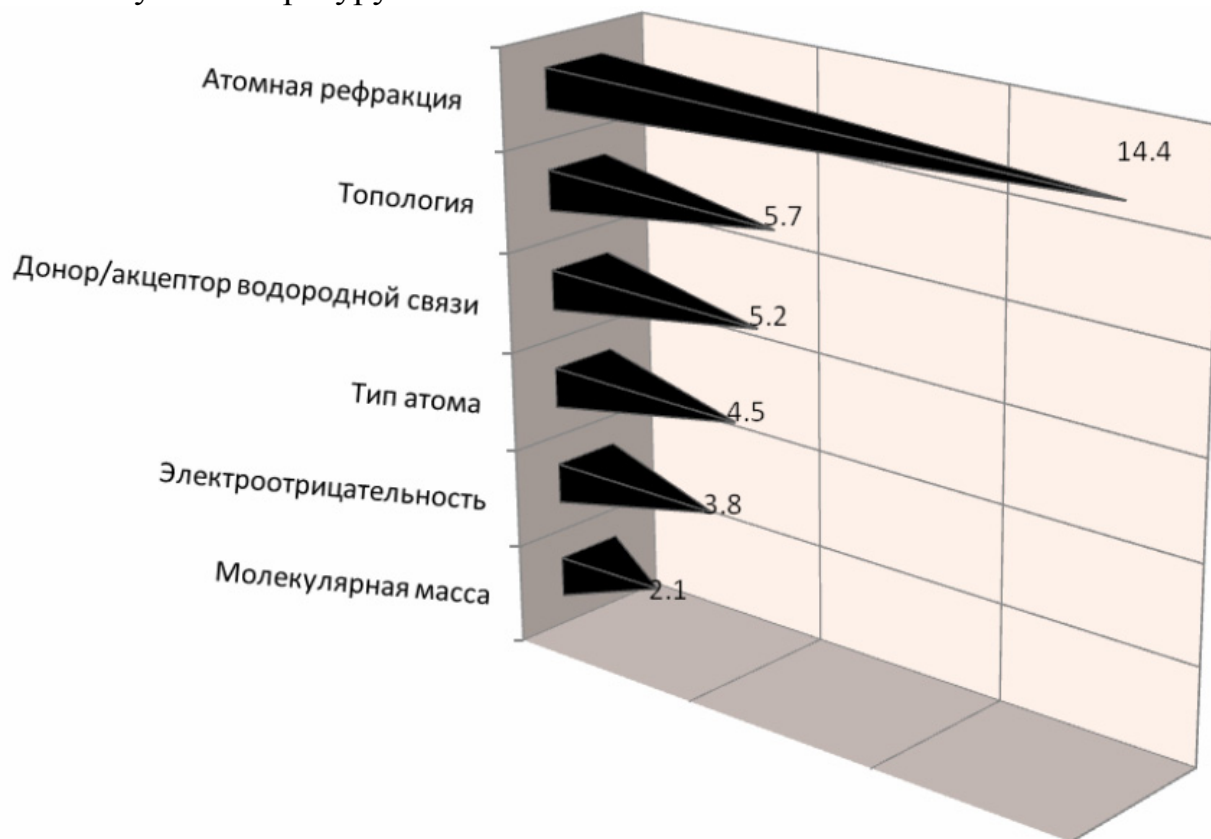


Рис. 1. Относительное влияние различных молекулярных свойств на наблюдаемую критическую температуру.

QSAR-АНАЛИЗ ПРОНИКАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ К ПОВЕРХНОСТИ ГЕМАТОЭНЦЕФАЛИЧЕСКОГО БАРЬЕРА

Муатс А.¹, Гребинежко А. П.²

¹ Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова

² Физико-химический институт НАНУ им. А. В. Богатского
nandor@e-mail.ua

Для большей эффективности исследований в области разработки препаратов, воздействующих на центральную нервную систему, необходимо знание о качественной и количественной способности вещества проникать через гематоэнцефалический барьер - барьер между кровеносной системой и центральной нервной системой, защищающих нервную ткань от циркулирующих в крови микроорганизмов, токсинов, клеточных и гуморальных факторов иммунной системы, которые воспринимают ткань мозга как чужеродную. На данный момент наиболее объяснимой и точной кинетической характеристикой способности вещества к проникновению через гематоэнцефалический барьер является PS -величина проникающей способности вещества к поверхности ГЭБ (Permeation-surface area product).[1]

PS часто рассматривают как меру пассивного транспорта через ГЭБ. Ввиду сложности определения, а также использования близких по значению понятий, таких, как «проникновение через ГЭБ», «поглощение мозгом» или «способность к проникновению через ГЭБ», не имеющих четких определений, количество эмпирических данных по PS незначительно. Поэтому задачами данной работы было построение адекватных QSAR моделей с высокой предсказательной способностью, их интерпретация и расчет вкладов структурных фрагментов.

В данной работе были использованы данные полученные на крысах методом васкулярного впрыскивания *in situ* для 75 соединений. Для построения моделей была использована иерархическая система HiT QSAR [2]. Для расчета дескрипторов применялось симплексное представление молекулы. В рамках симплексного метода каждая молекула рассматривается в виде набора четырехатомных фрагментов фиксированной структуры, хиральности и симметрии. Оценивались следующие параметры симплексных фрагментов: типы атомов, липофильность, рефракция, способность быть донором или акцептором водородной связи, частичные заряды на атомах, а также ванн-дер-ваальсовы взаимодействия. На основе рассчитанных дескрипторов методом PLS были построены устойчивые QSAR-модели с высокими статистическими характеристиками ($R^2 > 0,85$; $Q^2 > 0,7$; $R^2(\text{test}) > 0,7$ $0,3 < \text{RMSE} < 0,6$).

Для данных моделей была произведена оценка вкладов физико-химических свойств, их интерпретация, которая показывает, что наибольший вклад в величину PS оказывают ван-дер-ваальсовы взаимодействия, липофильность, типы атомов и заряды на атомах, несколько меньшее влияние

оказывает наличие доноров или акцепторов водородных связей. Также произведена оценка влияния относительных вкладов молекулярных фрагментов и проверка предсказательной способности моделей при помощи процедуры внеэкспериментального скрининга.

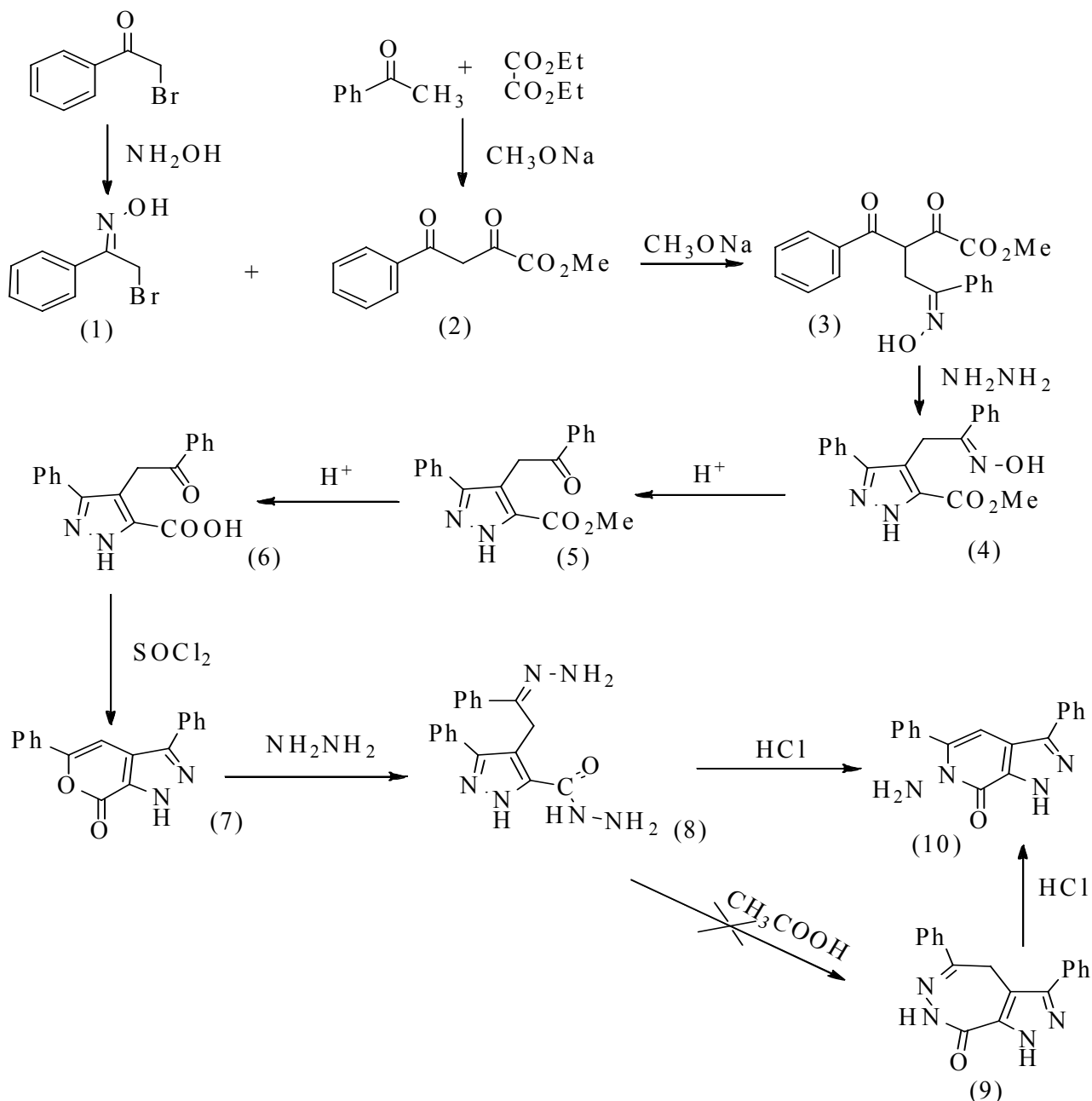
[1]. JA Gratton, MH Abraham, MW Bradbury, HS Chadha. Molecular factors influencing drug transport across the blood–brain barrier. *J Pharm Pharmacol* 49:1211–1216, 1997.

[2]. Kuz'min V. E. Virtual Screening and Molecular Design Based on Hierarchical QSAR Technology / V. E. Kuz'min, A. G. Artemenko, E. N. Muratov, P. G. Polischuk, L. N. Ognichenko, A.V. Liahovsky, A. I. Hromov, E. V. Varlamova. – *Recent Advances in QSAR Studies.*: Springer science, 2010.

СИНТЕЗ ПІРАНО[3,4-с]ПІРАЗОЛУ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

Ніколаєв О. С., Богза С. Л.

Донецький національний університет
org-chem.dep@donnu.edu.ua



Розроблено зручний синтез системи пірано[3,4-с]піразолу, як основи для синтезу гетероциклічних аналогів антагоністів йонотропних глутаматних АМРА-рецепторів ряду 2,3-бензодіазепіну, які можуть бути застосовані при лікуванні хвороб ЦНС.

3,5-Дифенілпірано[3,4-с]піразол-7(1H)-он (7) отримано циклізацією 3(5)феніл-4-фенацилпіразол-5(3)карбонової кислоти (6) під дією тіоніл хлориду, яка отримана послідовним кислотним гідролізом у м'яких умовах

піразола (4), отриманого алкілуванням метил 2,4-діоксо-4-фенілбутаноату (2) оксимом бромацетофенону з наступною взаємодією з гідразином.

Дія гідразин гідрату на пірано[3,4-с]піразол (7) призводить до утворення гідразид гідразону (8), який при дії кислот на нього дає лише продукт (10), що суперечить літературним джерелам [1].

Усі проміжні та кінцеві продукти отримані з задовільними виходами та структури підтверджені даними ^1H ЯМР-спектрів.

[1] Migliara O., Sprio V. Synthesis of pyrano[3,4-c]pyrazole and pyrazolo[3,4-d][1,2]diazepine derivatives // J. Heterocyclic Chem., 18, 271 1980.

QSPR-АНАЛИЗ РАСТВОРИМОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ C60 И C70 В ХЛОРБЕНЗОЛЕ

Новосельская Н. Г.

Одесский национальный университет И.И. Мечникова
natalianochka@rambler.ru

Изучение растворимости фуллеренов и их производных играет важную роль в развитии методов их извлечения и разделения.

В данной работе представлены результаты QSPR-анализа растворимости производных фуллеренов C60 и C70. Выборку составляли данные по растворимости в хлорбензоле 27 соединений [1].

Расчет дескрипторов был проведен в рамках 2D- QSAR подхода на основе симплексного представления молекулярной структуры. В рамках симплексного подхода каждая молекула рассматривается в виде набора четырехатомных фрагментов фиксированной структуры, хиральности и симметрии. Вершины в симплексах были дифференцированы по типам атомов, липофильности, частичному заряду на атоме, электроотрицательности, а также с учетом характеристик информационного поля.

На основании рассчитанных дескрипторов методом PLS были получены адекватные модели с высокими статистическими характеристиками ($R^2 > 0,85$; $Q^2 > 0,79$; $RMSE < 0,350$). Дополнительно качество полученных моделей было проверено процедурой Y-scrambling ($R^2_{scr} < 0,4$; $Q^2_{scr} < 0,25$).

Лучшие результаты показало консенсусное моделирование, Полученная таким образом модель ($R^2 = 0,97$; $Q^2 = 0,91$; $RMSE = 0,20$; $R^2_{scr} = 0,35$; $Q^2_{scr} = 0,19$) использовалась для дальнейшего анализа.

Было установлено влияние физико-химических параметров на величину растворимости исследуемых фуллеренов. Так, показано, что наибольшее влияние оказывают дескрипторы, описывающие липофильность – 40% от общего числа. Также было выявлен значительный вклад дескрипторов, описывающих частичные заряды на атомах – 21%. Кроме того, было выявлено влияние таких параметров, как электроотрицательность, рефракция, атомный вес, а также топологический информационный потенциал, определяющий структурные различия между каркасами фуллеренов C60 и C70.

Полученные результаты позволили определить относительные вклады молекулярных фрагментов в величину растворимости.

Дальнейшее проведение QSPR исследований растворимости фуллеренов и их производных необходимо для создания экспертной системы для оценки растворимости фуллеренов в различных растворителях.

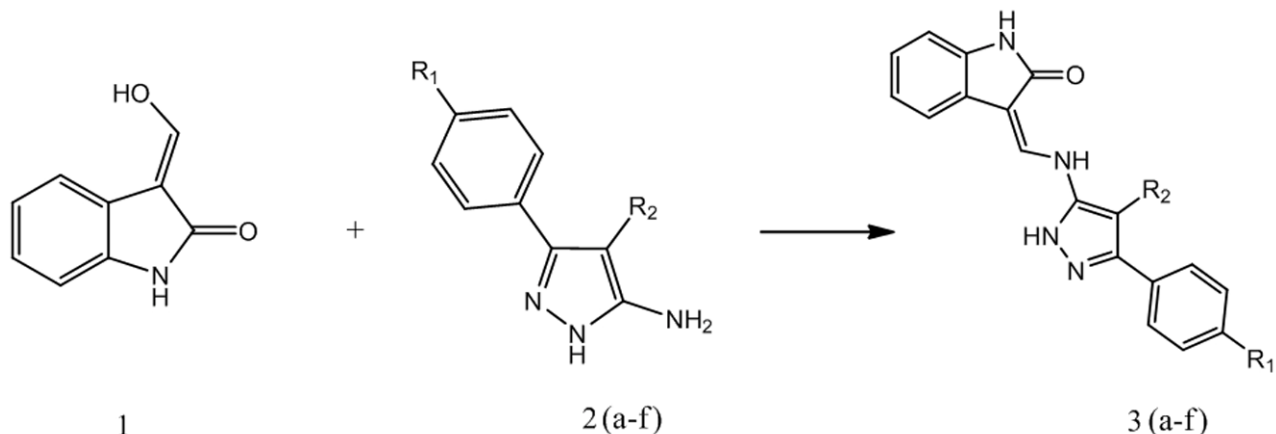
[1] Troshin P.A. Material solubility-photolytic performance relationship in the design of novel fullerene derivatives for bulk heterojunction solar cells. / P.A.Troshin, H.Hoppe, J.Renz et al. // Adv. Funct. Matter. – 2009. – 19. – P. 779 – 788.

**СИНТЕЗ (Z)-3-(((3-АРИЛ-1Н-ПИРАЗОЛ-5-ИЛ)АМИНО)МЕТИЛЕН)ИНДОЛИН-2-ОНОВ,
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ТИРАЗИН-КИНАЗ**

Панасенко И. А., Папонов Б. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина1

Ilya-Panassenko@mail.ru , boris.v.paponov@univer.kharkov.ua



2, 3	R₁	R₂
a	H	H
b	F	H
c	Cl	H
d	Me	H
e	CH ₃ O	H
f	F	Et

В контексте проектирования, синтеза и исследования новых соединений, влияющих на процессы пролиферации, дифференциации и апоптоза стволовых клеток, включая раковые стволовые клетки, нами была исследована реакция (E)-3-(гидроксиметил)индолин-2-она с соответствующими 3-амино-5-арил-пиразолами 2(a-f). В результате продуктами реакции являются (Z)-3-(((3-(п-толил)-1Н-пиразол-5-ил)амино)арил)индолин-2-она 3(a-f). Все синтезированные соединения были идентифицированы методами ЯМР ¹H и масс-спектрологии. Для соединения 3a было выполнено рентгено-структурное исследование (РСИ), подтвердившее его структуру. Продукты реакции 3(a-f) были отправлены на исследования в Национальный Институт Рака США, для изучения их антипролиферативных свойств.

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРИЛГЛИОКСАЛЕЙ С НУКЛЕОФИЛАМИ. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Плетенец А. В., Анищенко А. А., Ткачук А. П., Волосяк В. В.

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара
pletya@ua.fm

Фенилглиоксаль способен реагировать с различными амидами и сульфонидами, присоединяя их по альдегидной группе (схема 1). Показаны новые аспекты этого взаимодействия.

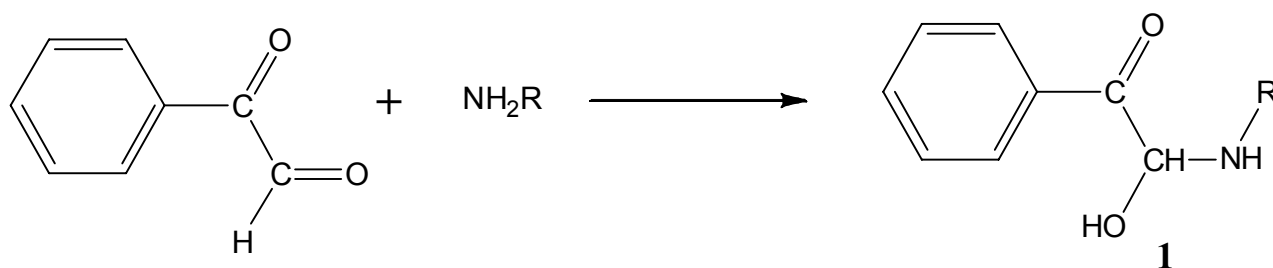


Схема 1. R = -CO-O-C₂H₅, *p*-CO-C₆H₄-CH₃, -SO₂-C₆H₅, *p*-SO₂-C₆H₄-CH₃.

Соединения **1** галогенируются с образованием *N*-галюидпроизводных (схема 2). Выделены соответствующие продукты хлорирования (**2**) и бромирования (**3**), показаны некоторые химические свойства *N*-хлорпроизводных **2**, в частности, взаимодействие с нуклеофилами.

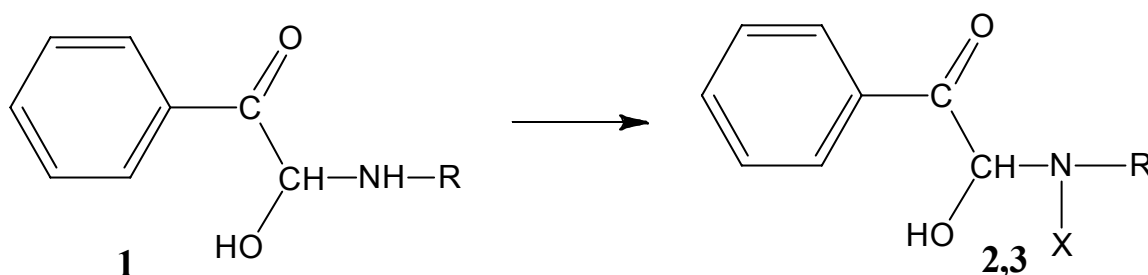


Схема 2. R = -CO-O-C₂H₅, *p*-CO-C₆H₄-CH₃, -SO₂-C₆H₅, *p*-SO₂-C₆H₄-CH₃.
X = -Cl, -Br

Соединения **1** селективно окисляются тетраацетатом свинца с образованием соответствующих дикетонов **4** (схема 3).

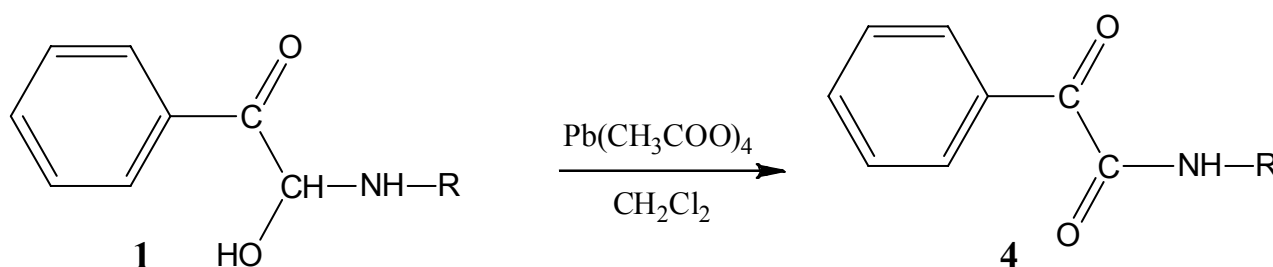
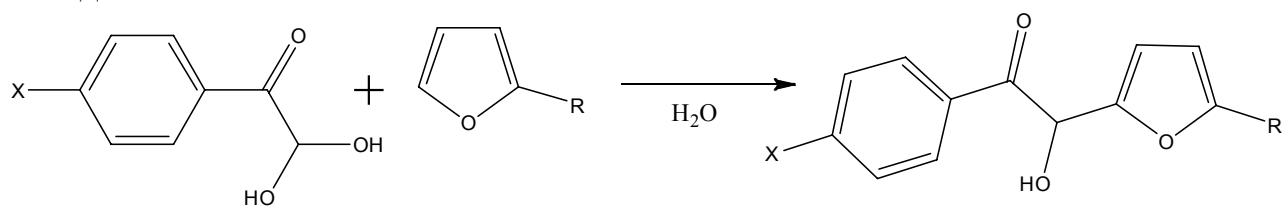


Схема 3. R = -CO-O-C₂H₅, *p*-CO-C₆H₄-CH₃, -SO₂-C₆H₅, *p*-SO₂-C₆H₄-CH₃.

Продолжены исследования в области химии ацилоинов. Показана возможность использования гидрата глиоксаля в качестве исходного реагента (схема 4). Продемонстрированы преимущества использования воды в качестве реакционной среды над растворителями, используемыми в классических методиках.



ВПЛИВ БУДОВИ СН-КИСЛОТ НА ЇХ ВЗАЄМОДІЮ З 2-НІТРОТІОФЕНАМИ

Радь Н. І., Обушак М. Д.

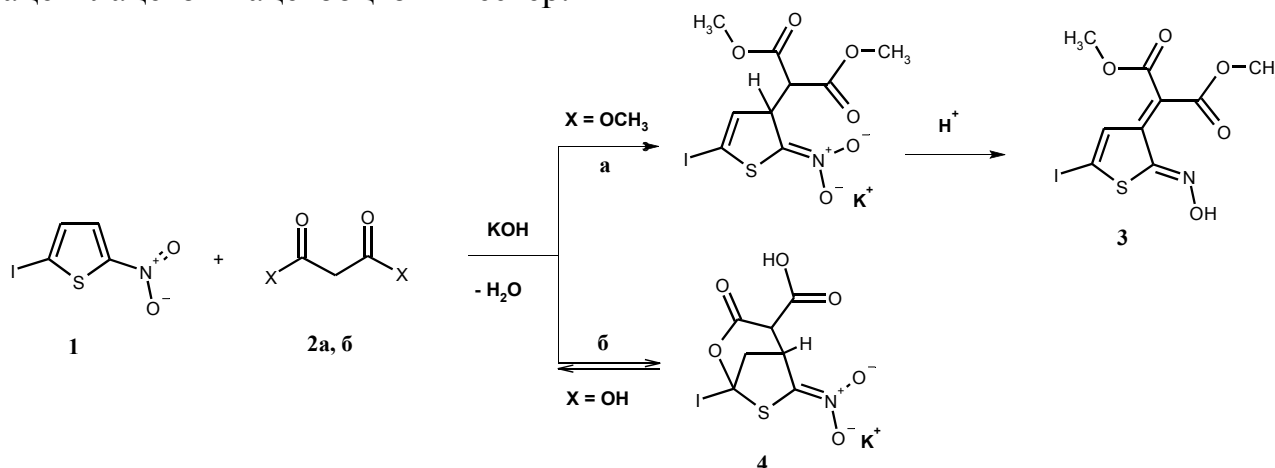
Львівський національний університет імені Івана Франка

rad_nazar@ukr.net

Взаємодію метиленактивних сполук з нітрозаміщеними ароматичними сполуками можна розглядати як окисне нуклеофільне заміщення атома водню, акцентуючи на тому, що нітрогрупа в процесі реакції окиснює гідрид-йон, чи як теле-заміщення, де у ролі відхідної групи виступає гідроксил *аци*-нітрогрупи у щойно утвореному комплексі Майзенгаймера. Можна також знайти ознаки приналежності цієї реакції до типу вікаріозного нуклеофільного заміщення. Попри ці варіації щодо можливих механізмів взаємодії одне залишається незмінним: на першій стадії реакції утворюється комплекс Майзенгаймера. Про це свідчить, зокрема, інтенсивне забарвлення реакційної суміші у ході перетворення.

Раніше ми успішно провели низку реакцій 2-нітротіофенів із арилацетонітрилами, беручи до уваги подібність нітротіофенів із нітроаренами. Вдалося також отримати очікувані продукти, замінивши арильний фрагмент естерною, амідною та нітрильною групами [1, 2].

З метою з'ясування меж застосування реакції ми дослідили взаємодію діетилмалонату **2a** з 2-нітро-5-йодотіофеном **1**, в результаті чого отримано сполуку **3** із добрим виходом. Натомість маленова кислота **2б** в аналогічних умовах не реагує з тіофеном **1** подібним чином. Не було отримано також очікуваних оксимів типу **3**, коли у ролі СН-кислот використали димедон, ацетилацетон і ацетооцтовий естер.



Відсутність очікуваної реакції можна пояснити тим, що перелічені метиленактивні сполуки мають ще й інші потенційні нуклеофільні центри, які можуть бути задіяні у присутності надлишку сильної основи. Внаслідок бінуклеофільності проміжні комплекси Майзенгаймера можуть далі утворювати біциклічні адукти (**4**) із мета-зв'язуванням.

[1] Rad N.I., Teslenko Yu.O., Obushak M.D., Matiychuk V.S., Lytvyn R.Z. Oximes as Products in the Reactions of 5-Substituted 2-Nitrothiophenes with Arylacetonitriles // J. Heterocycl. Chem. – 2011. – Vol. 48, № 6. – P.1371–1374.

[2] Радь Н., Обушак М., Тесленко Ю., Матійчук В. Взаємодія 2-йод-5-нітротіофену з СН-кислотами // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2011. – Вип. 52. – 225–228.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ N-ЦИКЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ЭПИХЛОРИДРИНА ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Токарь А. В., Ренге В. П., Оковитый С. И.

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара

atokar_2004@ukr.net

Эпихлоргидрин (ЭХГ) относится к разряду реакционноспособных интермедиатов, которые находят широкое применение в полимерной и других отраслях химии преимущественно благодаря уникальности свойств, присущих этому соединению. Действительно, наличие эпоксидного цикла, а также подвижного атома хлора в молекуле ЭХГ делает возможным осуществление многочисленных реакций с соединениями различных типов, в том числе и алифатическими аминами [1].

В рамках данной работы с использованием метода функционала плотности в приближении **B3LYP/6-311++G(d,p)** исследован механизм внутримолекулярной N-циклизации продукта присоединения диметиламина к ЭХГ в газовой фазе и растворе ацетонитрила ($\epsilon=36,64$, сольватационная модель *CPCM*). Детальный анализ отдельных участков поверхностей потенциальной энергии показал наличие реакционного пути, описывающего превращение исходного хлоргидрина (**I**) в азетидиний хлорид (**II**) через единое переходное состояние S_N2 -типа. Некоторые геометрические параметры локализованных структур, а также энергетические характеристики прямой и обратной реакции представлены ниже (табл. 1).

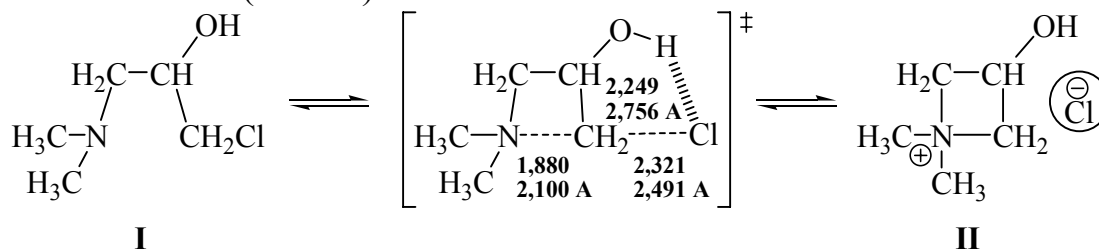


Табл. 1. Активационные барьеры реакций образования и раскрытия азетидиниевого цикла в газовой фазе и растворе ацетонитрила

№ п/п	Расчетное приближение	$\Delta E_{\text{акт}}$, кДж/моль	
		I → II	II → I
1	B3LYP/6-311++G(d,p)	118,8	10,1
2	CPCM-B3LYP/6-311++G(d,p)	74,6	88,6

Сравнительный анализ полученных значений энергии активации свидетельствует о стабилизирующем влиянии растворителя, способствующего протеканию прямой реакции преимущественно за счет поляризующих эффектов неспецифической сольватации.

[1] Epichlorohydrin. Product Stewardship Manual. – DOW™, 2007. – 47 p.

БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ ЕПОКСИПОЛІУРЕТАНИ НАПОВНЕНІ ФЕРОЦЕНОМ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Руденчик Т. В., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

Rudenchuk@yandex.ua

Перспективним напрямком досліджень хімії полімерів медичного призначення є створення композиційних матеріалів, що містять фероцен. Відомо використання фероцену як біологічно активної речовини в протипухлинній терапії. На основі сполук фероцена отримують препарати для лікування залізодефіцитної анемії, деякі його похідні мають антиоксидантні властивості. Це обумовило наш вибір фероцену як наповнювача при створенні біологічно активних епоксиполіуретанових (ЕПУ) композиційних матеріалів для використання в медицині як імплантатів тривалого терміну дії.

ЕПУ отримували на основі макродізоціанату (МДІ), синтезованого шляхом взаємодії олігооксипропіленфумарату (ООПФ) з надлишком 2,4;2,6-толуїлендізоціанату за мольного співвідношення компонентів 1,0 : 2,5. Як олігомерний компонент використовували епоксидіанову смолу ЕД-20, подовжувач ланцюга – 1,4-бутандіол. Тверднення епоксидної складової здійснювалося низькомолекулярною олігоаміноамідною смолою Л-20. Фероцен вводили в різній концентрації (0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 мас. %).

Досліджено фізико-механічні властивості отриманих ЕПУ (рис.1).

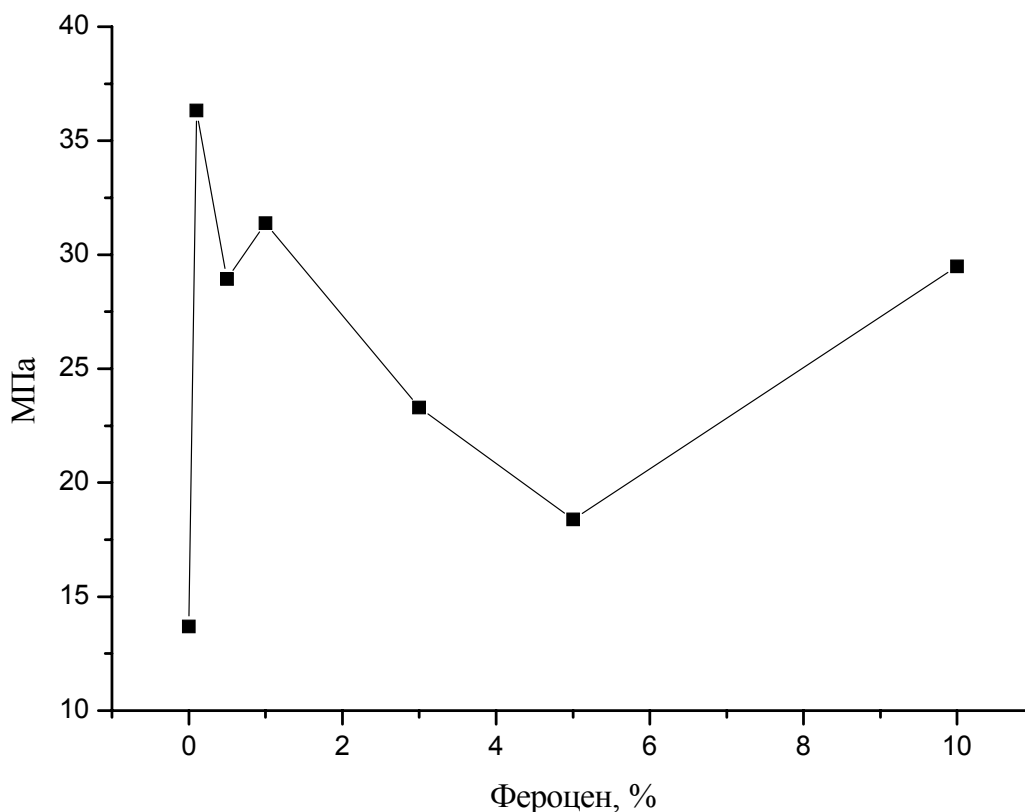


Рис.1. Графік залежності міцності на розрив ЕПУ матеріалів від концентрації фероцену.

Встановлено, що введення фероцену приводить до підвищення міцності на розрив ЕПУ композиційних матеріалів у 1,3-2,7 рази. Максимальне значення міцності на розрив має ЕПУ наповнений фероценом у кількості 0,1 мас. %.

Методом диференціально-скануючої калориметрії було встановлено, що присутність фероцену в складі ЕПУ приводить до підвищення температури склування ($T_{\text{скл}}$) в 1,02-1,76 рази, що говорить про його вплив на структуру композиційного матеріалу (табл. 1).

Табл. 1. Залежність температури склування від концентрації фероцену.

Зразки	$T_{\text{скл}_1}$	$\Delta C_{p_1} \text{ J/(g}\cdot\text{°C)}$
	$T_{\text{скл}_2}$	$\Delta C_{p_2} \text{ J/(g}\cdot\text{°C)}$
ЕПУ(1:1)	26,54	0,4366
	32,26	0,4643
ЕПУ(1:1)+ф(0,1)	46,33	0,4529
	45,16	0,4696
ЕПУ(1:1)+ф(0,5)	43,75	0,544
	42,43	0,508
ЕПУ(1:1)+ф(1)	44,4	0,4573
	45,24	0,4605
ЕПУ(1:1)+ф(3)	26,97	0,5224
	31,46	0,4832
ЕПУ(1:1)+ф(5)	46,7	0,4604
	44,91	0,4419
ЕПУ(1:1)+ф(10)	46,62	0,4066
	47,18	0,3902

За гістологічною методикою вивчення морфологічні особливості протікання місцевих клітинних реакцій при імплантації ЕПУ композиційних матеріалів з фероценом в організм експериментальним тваринам. Проведені експериментальні дослідження показали, що досліджувані зразки є нетоксичними та біосумісними.

Встановлено, що наявність нанорозмірного фероцену у складі полімерного матеріалу приводить до зменшення інтенсивності запальних реакцій, інгібування процесу судиноутворення в місці розміщення імплантату, та, як наслідок, до утворення більш зрілої та тонкої сполучнотканинної капсули, ніж навколо імплантованого зразка без фероцену.

СИНТЕЗ НОВИХ 1,2,3-ТРИАЗОЛІЛ-5-ІЛІДЕНОВИХ КОМПЛЕКСІВ АРГЕНТУМУ(I)

Савка Р. Д., Обушак М. Д.

Львівський національний університет імені Івана Франка
savka.roman@gmail.com

N-Гетероциклічні карбени (NHCs) широко застосовують як ліганди в каталізі комплексами перехідних металів [1, 2]. Комплекси, що містять NHC-ліганди виявляють вищу каталітичну активність і стабільність, порівняно з аналогами, які містять, наприклад, лабільні фосфінові ліганди.

Загалом розрізняють два основних типи NHCs: нормальні та “анормальні” (*a*NHCs) (рис. 1). В лігандах першого типу (**E**, **F**) карбеновий центр стабілізований двома гетероатомами, в той час як в *a*NHCs (**A–D**) – лише одним гетероатомом. Останнім часом увагу науковців привертають саме *a*NHCs, оскільки вони є сильнішими σ -донорами ніж нормальні карбенові ліганди [3].

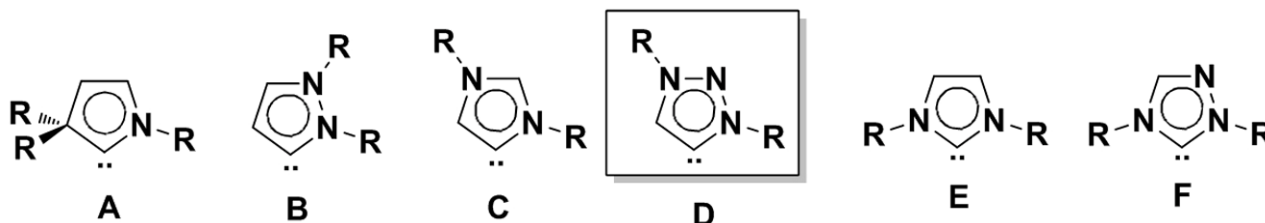
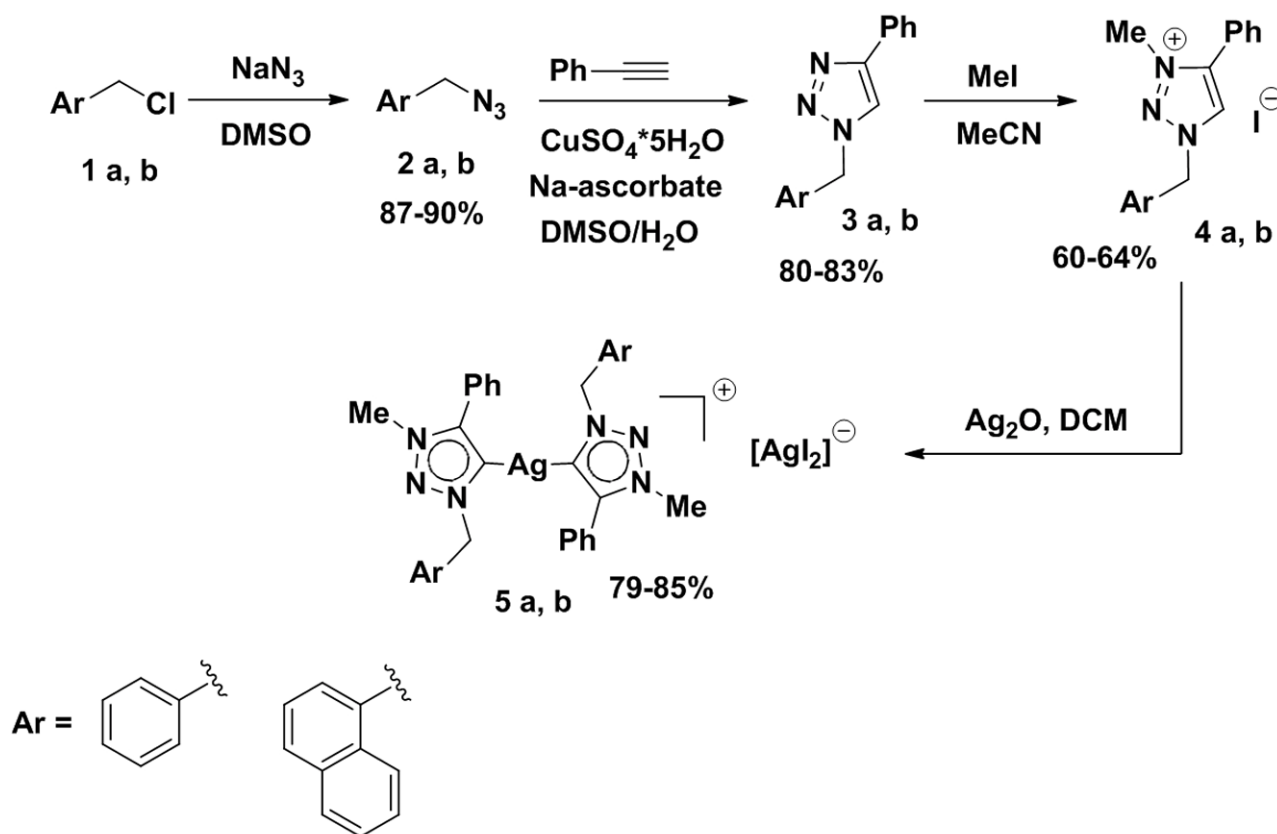


Рис. 1. Деякі типи нітрогеновмісних карбенів

Новим типом *a*NHCs є 1,2,3-триазоліл-5-ілідени (**D**), які були лише нещодавно виділені у вільному стані [4]. Прямим методом синтезу NHC-заміщених комплексів перехідних металів є безпосередня взаємодія вільних NHCs з солями чи комплексами перехідних металів. Однак, через низьку стабільність *a*NHCs, такий метод знаходить обмежене застосування. Альтернативним шляхом синтезу NHC-заміщених комплексів є реакція між NHC-Ag (I) комплексами і відповідними металовмісними прекурсорами. Таким чином, срібні комплекси знаходять широке практичне застосування як реагенти для переносу NHC-лігандів на атоми різних перехідних металів [5].

Метою даної роботи був синтез нових 1,2,3-триазоліл-5-іліденових комплексів Аргентуму(I) (**5 a, b**). Взаємодією бензилхлориду (**1 a**) та 1-(хлорометил)нафталену (**1 b**) з натрій азидом було отримано сполуки (**2 a, b**). Купрум(I)-каталітичне циклоприєднання азидів (**2 a, b**) до фенілацетилену веде до утворення триазолів (**3 a, b**) з високими виходами. Ми також розробили ефективну методику синтезу сполук (**3 a, b**) без проміжного виділення азидів (**2 a, b**). Кватернізацією сполук (**3 a, b**) синтезовано триазолієві солі (**4 a, b**). Взаємодією солей (**4 a, b**) з аргентум(I) оксидом в сухому метиленхлориді в атмосфері азоту отримали нові срібні комплекси (**5 a, b**) з високими виходами.



Зазначимо, що хімія карбенових комплексів 1,2,3-триазолу є новим напрямком і в літературі описано лише вісім Ag(I)-1,2,3-триазол-5-іліденів, з яких лише два є 1-алкіл-4-арил-заміщеними комплексами.

- [1] Herrmann W.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 1290–1309.
 [2] Hahn F.E., Jahnke M.C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47. – P. 3122–3172.
 [3] Schuster O., Yang L., Raubenheimer H.G., Albrecht M. // *Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 109. – P. 3445–3478.
 [4] Guisado-Barrios G., Bouffard J., Donnadiou B., Bertrand G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49. – P. 4759–4762.
 [5] Garrison J.C., Youngs W.J. // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105. – P. 3978–4008.

ИНИЦИИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ 4-ФЕНИЛТИОСЕМИКАРБАЗИДА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Собор Ю. К., Грекова А. В., Иванченко П. А., Костова С. И.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

yliasobor@mail.ru

Применение металлокомплексов для форсирования важнейших органических реакций является одним из основных современных подходов в синтетической полимерной химии.

Задача данной работы состояла в изучении кинетических закономерностей полимеризации виниловых мономеров в блоке в присутствии металлокомплексных инициаторов – аминокетата бис(4-фенилтиосемикарбазид) меди (II) /АТМ/ и глицилглицената бис(4-фенилтиосемикарбазид) меди (II) /ГТМ/, как инициаторов, в температурном диапазоне 323 - 363 К.

В качестве мономеров использовали стирол и метилметакрилат, содержание металлокомплексов в полимеризационной системе составляло $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Иницирующую активность комплексов при полимеризации стирола изучали в интервале 333 – 363 К, метилметакрилата - 323 – 343 К.

Кинетические результаты, полученные с помощью метода дилатометрии, позволили установить, что применение АТМ и ГТМ значительно повышает скорость полимеризации виниловых мономеров по сравнению с их термополимеризацией.

Установлено, что полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии АТМ протекает с незначительными индукционными периодами, в то время как при том же содержании ГТМ торможение не наблюдается.

Показано, что применение АТМ и ГТМ позволяет реализовать полимеризацию стирола в 4-70 раз быстрее, по сравнению с его термополимеризацией.

Энергия активации инициирования $E_{ин}$ полимеризации стирола в присутствии АТМ и ГТМ составляет 71-85 кДж/моль, в то время как для термополимеризации - 160 кДж/моль, для метилметакрилата - в присутствии АТМ и ГТМ $E_{ин} = 75-85$ кДж/моль, для термополимеризации $E_{ин} = 145$ кДж/моль.

С использованием метода ингибиторов доказано, что распад АТМ и ГТМ в условиях полимеризации стирола и метилметакрилата протекает с образованием свободных радикалов.

Методом вискозиметрии измерены молекулярные массы полимеров, полученных при применении АТМ и ГТМ, как инициаторов.

Способность изученных металлокомплексов иницировать полимеризацию стирола и метилметакрилата, очевидно, обусловлена наличием лабильных координационных связей в их молекулах, а также предварительным комплексообразованием их с мономерами.

Совокупность полученных кинетических данных свидетельствует о возможности применения комплексов меди(II) на основе 4-фенилтиосемикарбазидов в качестве инициаторов для полимеризации виниловых мономеров в области умеренно низких температур.

ОТРИМАННЯ 4,7-ДИЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ *D*₃-ТРИСГОМОКУБАНОУ

Солов'ян А. А., Курганська О. О., Таран Л. А., Гайдай О. В., Левандовський І. А.
Національний технічний університет України «КПІ»
solovyanyx071@rambler.ru

Похідні каркасних сполук з жорстко закріпленими у просторі положеннями замісників широко використовуються в якості модельних сполук при дослідженні можливості селективної дії на різноманітні сайти рецепторів, а також при отриманні лігандів високоефективних каталізаторів. Однією з таких сполук є *D*₃-трисгомокубан, ще є стабіломером серед ізомерних пентациклоундеканів, а також високо симетричною та хіральною сполукою.

Різнманітні дизаміщені галогенпохідні *D*₃-трисгомокубану були синтезовані за наступною схемою. Бром-, та йод спирти **2** були синтезовані по стандартній методиці при взаємодії *C*₅-діолу **1** з відповідними галогенводневими кислотами. Внаслідок останньої реакції відбувається перегрупування більш напруженої *C*₅-структури в *D*₃(рис.1.).

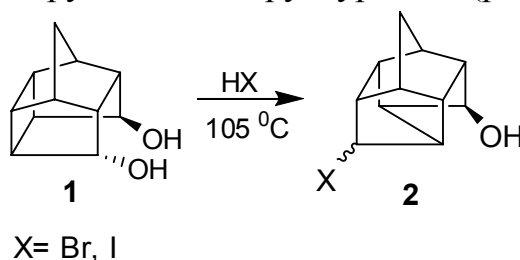


Рис.1. Отримання бром- та йод спиртів *D*₃-трисгомокубану.

Проте хлороспирт *D*₃-трисгомокубану нами було отримано вперше двома шляхами. Згідно з першим, хлороспирт **3** утворювався при дії хлороводневої кислоти на *C*₅-діол **1** та внутрішній ефір **4**. Крім того, було отримано невідому домішку, після окислення та спектрального аналізу якої було встановлено, що цією сполукою є *екзо-ендо-D*₃-трисгомокубан-4,7-діол **5** (за результатами РСА, COSY/NOESY спектрів). Відповідно до другого методу, сполука **3** була отримана при взаємодії внутрішнього ефіру **4** з хлористим алюмінієм(рис.2.).

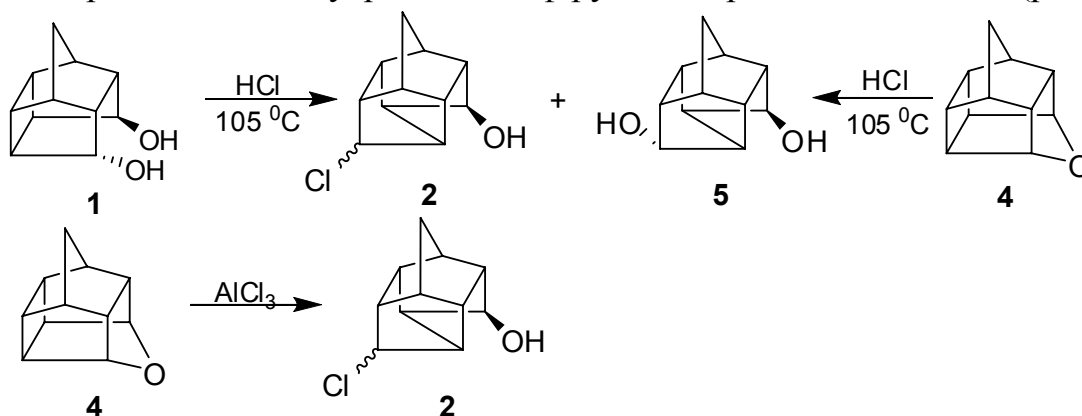


Рис.2. Отримання хлороспирту *D*₃-трисгомокубану.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ НАНОПОЛНИТЕЛЯ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Терещенко В. Н., Тодосийчук Т. Т., Яценко Л. Н.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

todos@ihvs.nas.gov.ua

В последние годы все большее внимание привлекают полимерные нанокомпозиты, полученные золь-гель методом, обеспечивающим широкий спектр их уникальных свойств благодаря сочетанию органической и неорганической фаз на молекулярном уровне.

В данном сообщении представлены результаты исследований по синтезу наноструктурированных эпоксиуретановых олигомеров (НЭУО) для создания нанокомпозитов на их основе. Для формирования неорганической составляющей использовали реакцию гидролиз-конденсация тетраэтоксисилана (ТЭОС) при соотношении ТЭОС:H₂O = 1:4. Введение неорганической фазы осуществляли двумя способами: первый способ - золь-гель синтез наночастиц (SiO₂) на основе ТЭОС проводили в среде полиоксипропиленгликоля (ПОПГ)-НЭУО-1; второй способ - сформированный на основе ТЭОС гель вводили в ПОПГ -НЭУО-2. Синтез ЭУО проводили через стадию получения макроизоцианата с дальнейшим введением эпоксидной смолы ЭД-20.

Методом жидкостной хроматографии были определены молекулярно-массовые характеристики исходного ЭУО и их изменение при введении различных концентраций SiO₂ различными способами (рис. 1, табл. 1).

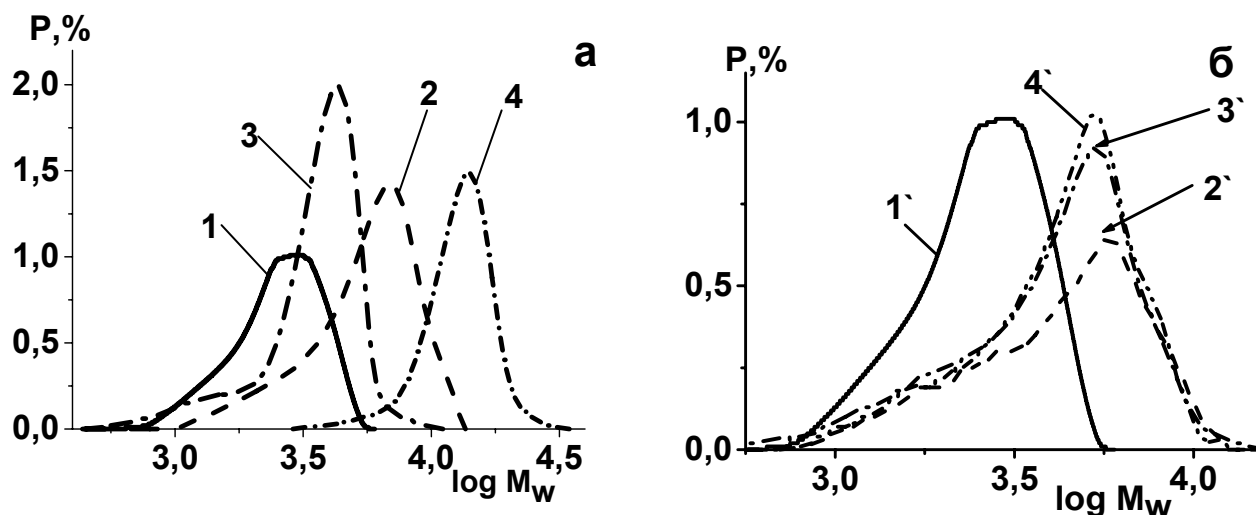
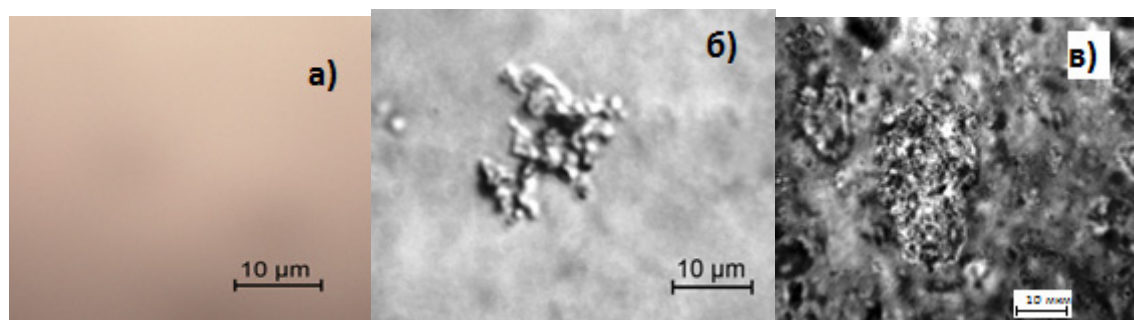


Рис.1. Кривые ММР НЭУО-1 (а) и НЭУО-2(б): 1,1'-0; 2,2'-0,001;
3,3'-0,5; 4-2,0; 4'-1,0 масс.% SiO₂

Табл. 1. Молекулярно-массовые характеристики НЭУО

ММ хар-ки	НЭУО-1/НЭУО-2						
	w(SiO ₂), масс. %						
	0	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0
M _w	2600	6000/3900	5200/4800	6200/4700	6500/4500	7900/4500	13000/-
M _n	1900	5200/2300	4400/3500	5800/3400	3000/3200	7000/3600	12000/-
M _w /M _n	1,37	1,15/1,70	1,18/1,37	1,06/1,38	1,23/1,41	1,13/1,25	1,08/-

Формирование наноструктурированных эпоксиуретанов (НЭУ) разными способами сопровождается структурными изменениями, что можно наблюдать на приведенных микрофотографиях.

Рис.2. Микрофотографии НЭУ: а) ЭУ; б) НЭУ-1 2,0% SiO₂; в) НЭУ-2 1,0% SiO₂

Как видно, исходный ЭУ имеет гомогенную структуру (а), тогда как структура НЭУ (б, в) характеризуется четко выраженной гетерогенностью с размером порядка 1 мкм. При этом для НЭУ-2 характерно образование агрегатов уже при малых концентрациях наполнителя. Таким образом, введение полисилоксановых компонентов, полученных золь-гель методом в различной последовательности, приводит к формированию НЭУО с различными молекулярно-массовыми характеристиками, что существенно сказывается на физико-химических характеристиках полимеров на их основе.

АМФІФІЛЬНІ ДІЕСТЕРИ ПІРОМЕЛІТОВОЇ КИСЛОТИ ДЛЯ СОЛЮБІЛІЗАЦІЇ КУРКУМІНУ

Хоменко О. І., Федорак Х. І., Будішевська О. Г.,
Воронов А. С., Кудіна О. О., Воронов С. А.
Національний університет “Львівська політехніка”
khomenkoolena@rambler.ru

Ацилуванням піромелітовим діангідридом (ПМДА) первинних аліфатичних спиртів та моноалкілових етерів поліетиленгліколів (МПЕГ_{мол.маса}) з різною довжиною ланцюгів синтезовано ряд амфіфільних ПАР - діестерів піромелітової кислоти (ДЕПК) (рис.1), які здатні солюбілізувати у водному середовищі ліпофільні, нерозчинні у воді речовини, зокрема – судан червоний та куркумін.

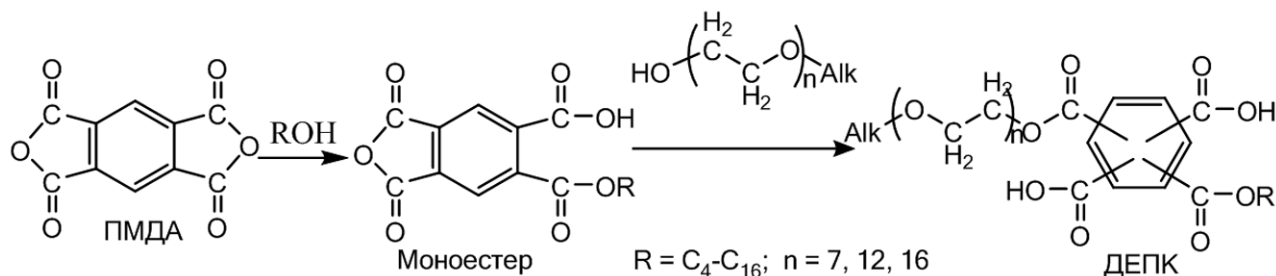


Рис. 1. Схема синтезу амфіфільних діестерів піромелітової кислоти

Солюбілізація ліпофільних речовин водними розчинами амфіфільних ДЕПК зумовлена утворенням міцел і міцелярних агрегатів. За ізотермами поверхневого натягу, одержаними за допомогою тензіометра Дю-Нуї та методом солюбілізації водонерозчинного барвника судану червоного визначені критичні концентрації міцелоутворення (ККМ) [1]. Встановлено, що при постійному рН зростання довжини гідрофільного ланцюга МПЕГ, при однаковій довжині ліпофільного алкільного замісника, суттєво не змінює ККМ (табл.1, пп. 1-3). Разом з тим, зростання довжини ліпофільного алкільного замісника при однаковій довжині гідрофільного фрагменту МПЕГ суттєво зменшує значення ККМ (табл.1, пп. 2, 4, 5).

Табл.1. Вплив довжини ліпофільного та гідрофільного фрагментів на ККМ ряду ДЕПК у водному середовищі при рН 6,5

пп	Ліпофільний фрагмент	Гідрофільний фрагмент	ККМ, ммоль/л
1	-C ₈ H ₁₇ (Окт)	МПЕГ ₃₅₀	13,6
2	-C ₈ H ₁₇ (Окт)	МПЕГ ₅₅₀	11,7
3	-C ₈ H ₁₇ (Окт)	МПЕГ ₇₅₀	11,1
4	-C ₄ H ₉ (Бут)	МПЕГ ₅₅₀	71,2
5	-C ₁₆ H ₃₃ (Цет)	МПЕГ ₅₅₀	2,03

Одержані амфифільні ДЕПК використано для солюбілізації не розчинного у воді лікарського препарату куркуміну у водному фосфатному буфері (рН 6,8). Показано, що солюбілізація куркуміну у розчинах ДЕПК, який містить фрагменти МПЕГ₅₅₀ та -C₁₆H₃₃ (МПЕГ₅₅₀-Цет-ПМДА) у фосфатному буфері рН 6,8 при концентраціях більше ККМ суттєво зростає (рис.2, крива 1).

Разом з тим встановлено, що ефективність солюбілізації куркуміну розчинами амфифільних ДЕПК у порівнянні з відомим методом солюбілізації розчину додецилсульфату натрію (ДСН) [2] значно більша (рис.2, криві 1, 2).

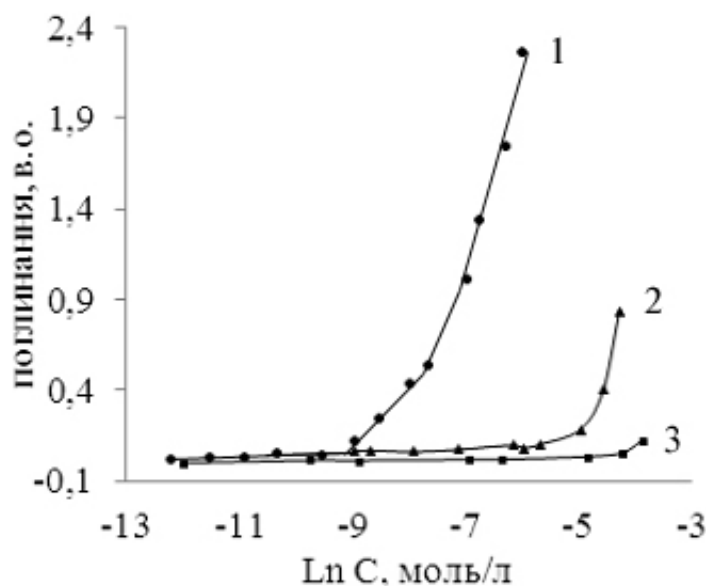


Рис.2. Залежність інтенсивності поглинання (λ 470 нм) розчинів у фосфатному буфері (рН 6,8) з солюбілізованим куркуміном від концентрації:
1- амфифільного ДЕПК МПЕГ₅₅₀-Цет-ПМДА; 2 - ДСН; 3 - МПЕГ₅₅₀

Показано, що солюбілізація куркуміну можлива лише при наявності міцел або міцелярних агрегатів у водному середовищі, які утворюють ПАР, що підтверджується відсутністю солюбілізації куркуміну у розчинах МПЕГ₅₅₀ (рис.1, криві 1, 3).

[1] Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Под. ред. Нейман Р.Э.-М.: Высшая школа.-1972.-176с.

[2] Mandy H. M. Encapsulation of Curcumin in Cationic Micelles Suppresses Alkaline Hydrolysis / Mandy H. M. Leung, Hannah Colangelo, and Tak W. Kee / Langmuir.-2008.-№ 24.-P. 5672-5675.

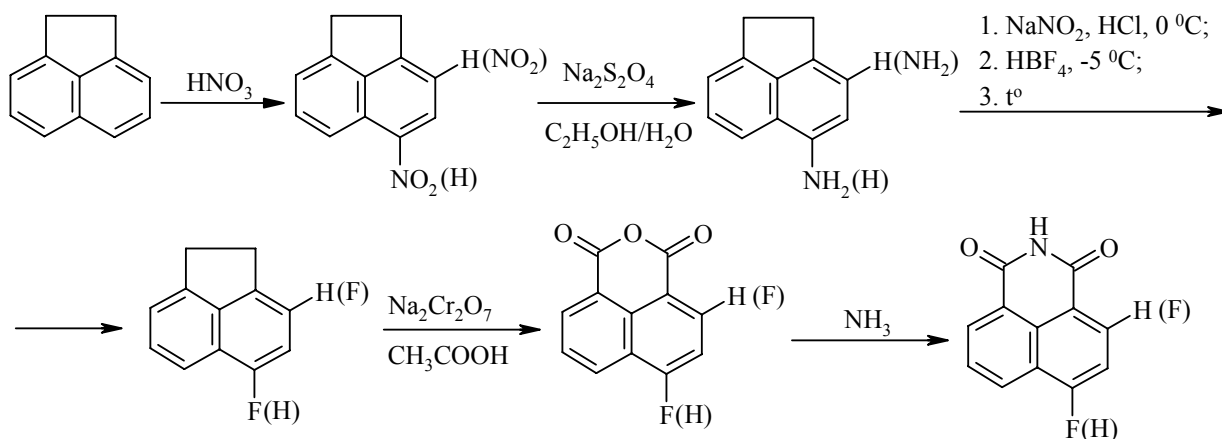
СИНТЕЗ ТА АЛКІЛУВАННЯ ФТОРОЗАМІЩЕНИХ ІМІДІВ 1,8-НАФТАЛІНДИКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

Федчук Л. В., Овчинова А. В., Федько Н. Ф.

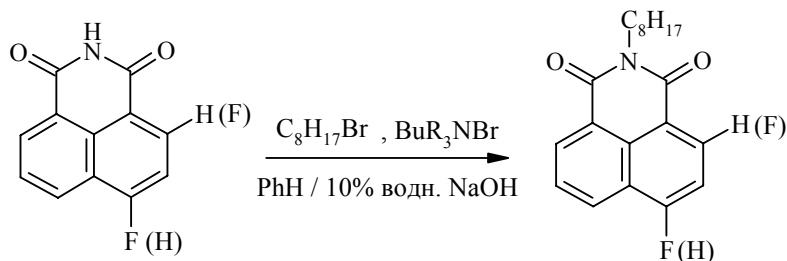
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
fedko@onu.edu.ua

Серед галогенонафталімідів, які можуть бути використані для отримання люмінофорів нафталімідного ряду та є потенційними біологічно активними речовинами, не описаними в літературі залишались фторопохідні нафталімиду.

2-Фторонафталімід та 4-фторонафталімід були отримані нами введенням фтору в відповідне положення аценафтену за допомогою борофтородіазонієвого методу Шимана, окисленням фтороаценафтену та амонілізом відповідного фторонафталевого ангідриду. Нітрування в положення 5 аценафтену проводили нітратною кислотою з густиною 1.36 в оцтовій кислоті при температурі 10-15 °С; в положення 3 аценафтену – ацетилнітратом при -5 °С.



Для перевірки можливості введення фторонафталімідного фрагмента в молекули органічних сполук було проведено міжфазне алкілювання 2-фторо- та 4-фторонафталімиду натрію октилбромідом з використанням бутилтриалкіламоній броміду як каталізатора:



2-Фторонафталімід та 4-фторонафталімід, а також їх N-октилпохідні є кристалічними речовинами світло-жовтого кольору, що люмінесцюють в блакитній області спектру.

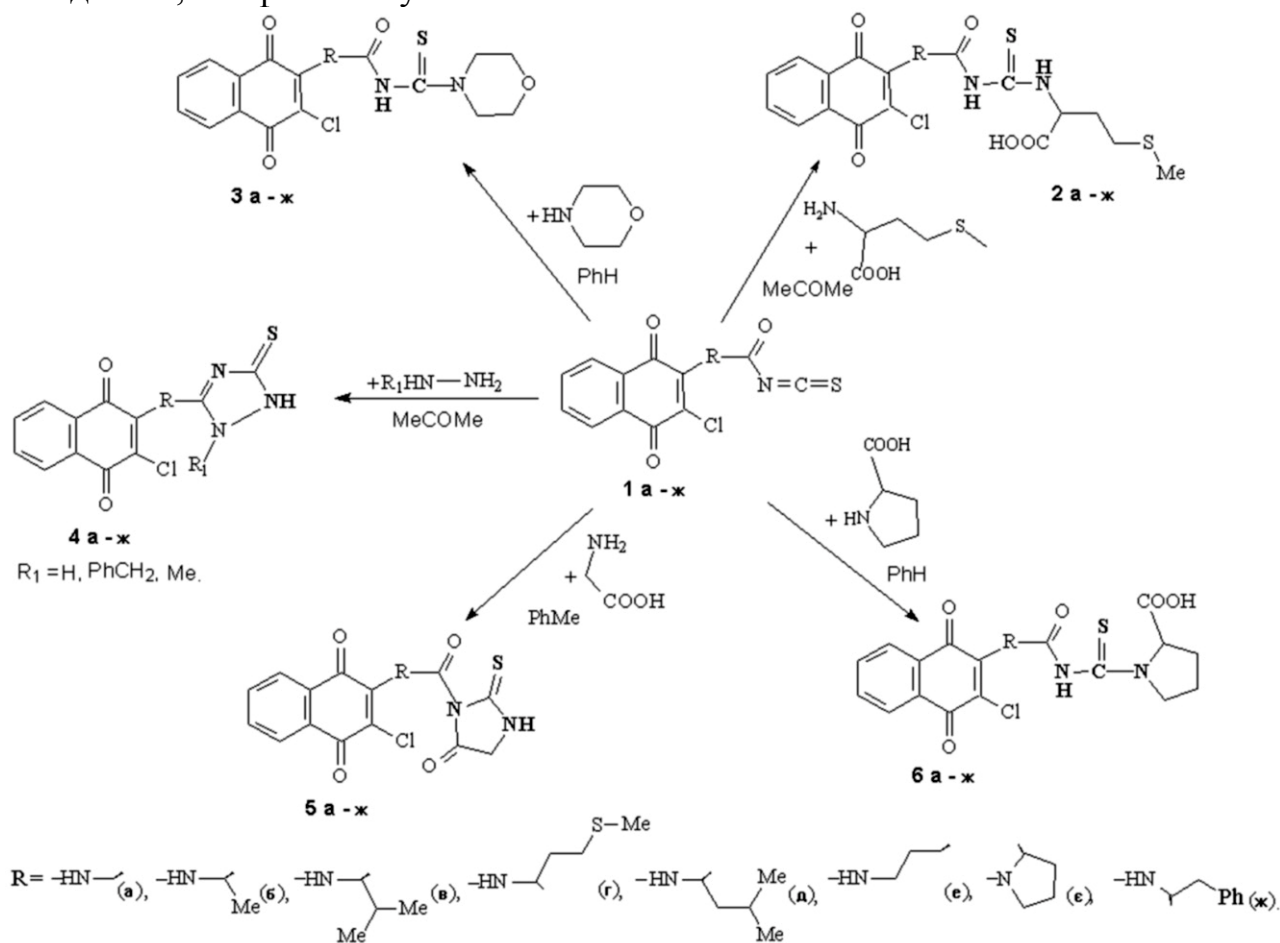
ПЕРЕТВОРЕННЯ АЦИЛІЗОТІОЦІАНАТІВ АМІНОКИСЛОТНИХ ПОХІДНИХ 1,4-НАФТОХІНОНУ У ТІОСЕЧОВИНИ

Фігурка О., Бучкевич І., Станько О., Новіков В.
 Національний університет „Львівська політехніка”
vnovikov@polynet.lviv.ua

Тіосечовини характеризуються широким спектром фармакологічних властивостей та застосовуються в промисловості як регулятори росту, фунгіциди, барвники також вони використовуються в синтезі лікарських препаратів і косметичних засобів.

Ці дані стали підставою для синтезу нових біологічно активних тіосечовин на основі амінокислотних похідних 1,4-нафтохінону.

Ізотіоціанати зазвичай в органічному синтезі застосовуються як проміжні структури, котрі, як відомо, легко всувають в реакції із ароматичними та аліфатичними амінами, амінокислотами, амінами гетероциклічного ряду. Для отримання лінійних та гетероциклічних тіосечовин нами було проведено взаємодії ацилізотіоціанатів амінокислотних похідних 1,4-нафтохінону із амінокислотами, похідними гідразину та із морфоліном. Синтез ацилізотіоціанатів було здійснено реакцією нуклеофільного заміщення хлору ізотіоціанатною групою SCN в молекулах хлорангідридів амінокислотних похідних 1,4-нафтохінону.



Оптимальні умови для синтезу тіосечовин були підібрані впродовж серій хімічних перетворень. Це дозволило нам отримати цільові сполуки з високими виходами.

Структура та ідентичність всіх отриманих сполук було підтверджено фізико-хімічними аналізами і спектральними даними, контроль за ходом реакції здійснювали за допомогою тонкошарової хроматографії.

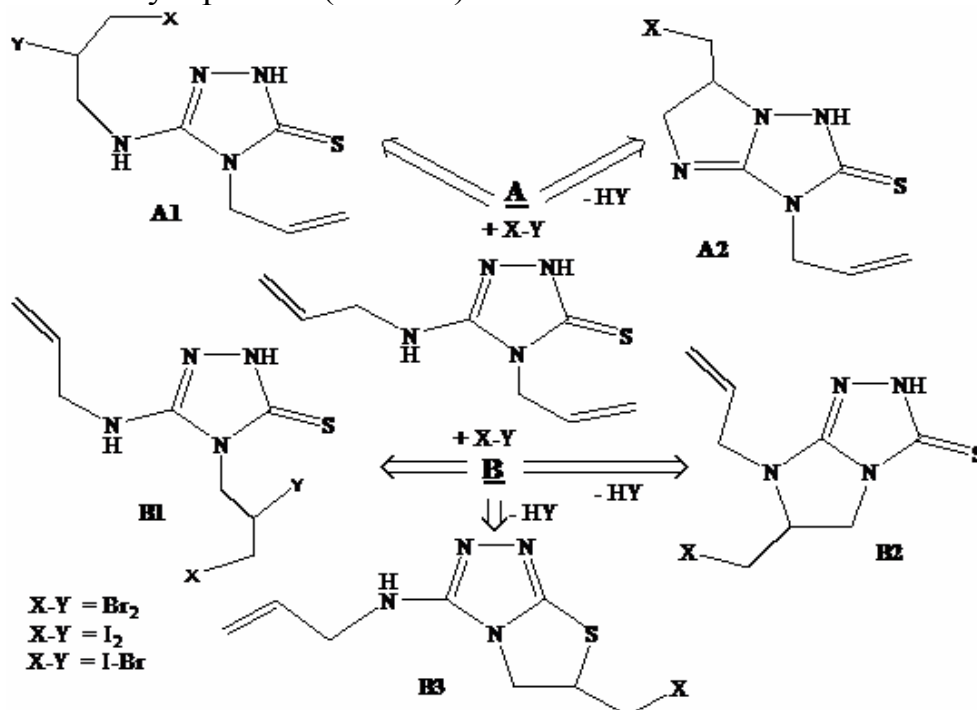
СИНТЕЗ 2,3,7,8,-ТЕТРАГІДРОІМІДАЗО[1,2-*b*][1,3]ТІАЗОЛО[3,2-*d*] [1,2,4]ТРИАЗОЛУ – ПРЕДСТАВНИКА НОВОЇ ТРИЦИКЛІЧНОЇ КОНДЕНСОВАНОЇ СИСТЕМИ

Фізер М. М., Сливка М. В., Туров О. В., Лендел В. Г.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

mmfizer@mail.ru

Проведено моногалогенциклізацію 4-аліл-5-аліламіно-2,4-дігідро-3Н-1,2,4-триазол-3-тіону. Враховуючи наявність двох кратних зв'язків, теоретично можливим є галогенування у двох напрямках. Шлях А – галогенування аліламіно фрагменту з утворення продукту приєднання А1 або продукту циклізації по першому атому триазольної системи А2; шлях В – галогенування алільного замісника триазольного циклу з утворенням лінійного продукту В1, або продукту циклізації по екзоциклічному атому азоту В2, або продукту циклізації по атому сірки В3 (схема 1).



Циклізацію проводили під дією йоду, бромю, та броміду йоду, в полярних розчинниках. Встановлено, що у всіх випадках селективно утворюється продукт циклізації структури В3, що доведено експериментом COSY та стаціонарним ефектом Оверхаузера (рис. 1).

В одержаній системі В3 є алільний фрагмент, котрий може вступати в реакцію електрофільної галогенотероциклізації. Встановлено, що під дією йоду реакція не проходить. Бромовання проводилось в середовищі хлороформу, оцтової кислоти та в ацетонітрилі. В хлороформі бромовання проводили гетерофазно, але виділити цільовий продукт не вдалося по причині сильного осмолення реакційної суміші; бромовання в оцтовій кислоті також призводить до осмолення.

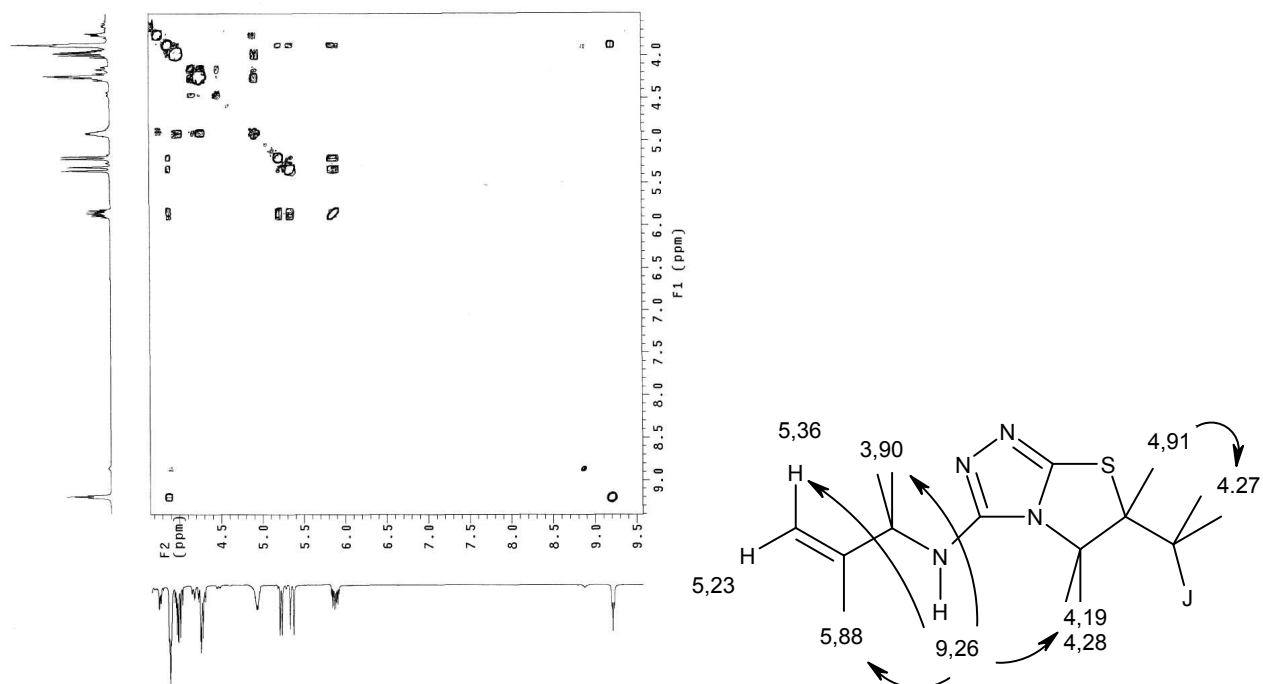


Рис. 1. COSY експеримент та стаціонарний ефект Оверхаузера для продукту В3.

Бромовання в ацетонітрилі проводили гетерофазно з надлишком бром. Вдалося виділити продукт дициклізації D. Також трициклічну систему 2,3,7,8,-тетрагідроімідазо[1,2-b][1,3]тіазоло[3,2-d] [1,2,4]триазолу вдалось одержати з вихідного 4-аліл-5-аліламіно-2,4-дігідро-3Н-1,2,4-триазол-3-тіону в одну стадію, а саме, бромованням вихідного триазолу надлишком бром у ацетонітрилі (схема 2).

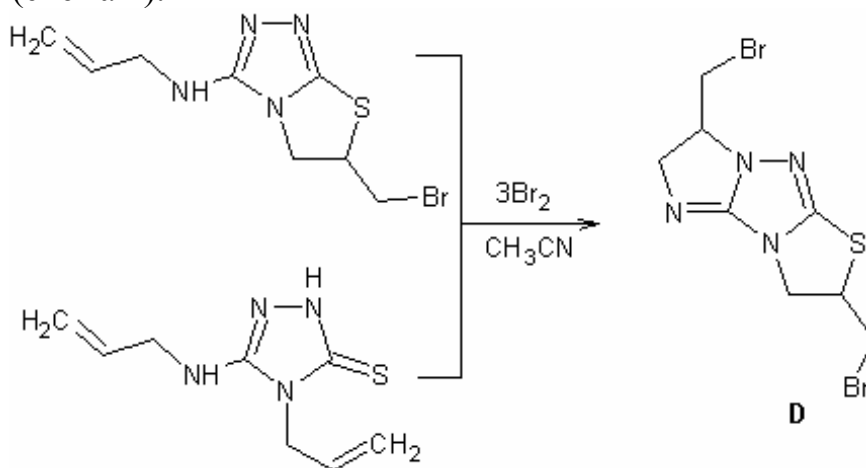


Схема 2.

Продукт виділяли відмиванням розведеним розчином лугу.

Склад отриманих сполук підтверджено елементним аналізом; індивідуальність – методом ТШХ, а будову – спектральними методами.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОДНОРЕАКТОРНЫХ КОНДЕНСАЦИЙ С УЧАСТИЕМ 2-АМИНО-4-АРИЛ-ИМИДАЗОЛОВ

Чечина Н. В.¹, Замигаило Л. Л.², Колос Н. Н.¹

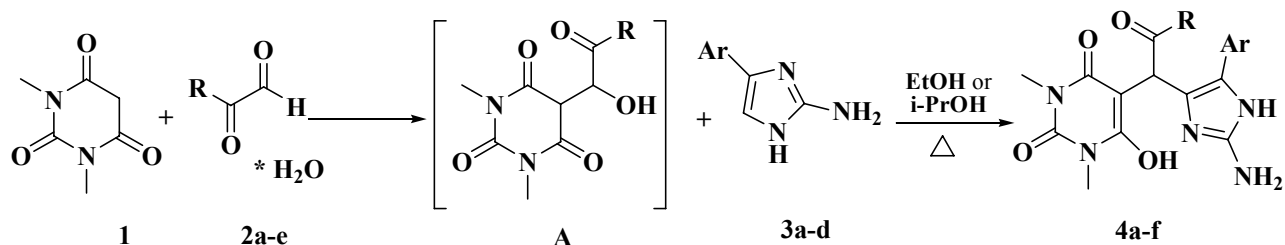
¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

² ГНУ «НТК «Институт Монокристаллов»» НАНУ

nata-cn@mail.ru

Перспективным направлением современной химии является изучение продуктов одnoreакторных трехкомпонентных конденсаций при участии β -дикарбонильных соединений, арилглиокселей и различных 1,3-бинуклеофильных реагентов. Так, реакции с участием мочевины (тиомочевины) позволили синтезировать функционализированные 2-аминоимидазолы либо 2-аминотиазолы, соответственно.

Объектом данного исследования стала одnoreакторная трехкомпонентная конденсация на основе 1,3-диметилбарбитуровой кислоты **1**, гидратов арилглиокселей **2a-e** и 2-амино-4-арилимидазолов **3a-d**. Взаимодействие проходило при кипячении в этиловом или изопропиловом спиртах в течении одного часа. Выделенные из реакционной смеси светло-бежевые соединения **4a-f** по данным масс-, ЯМР ¹H-, ЯМР ¹³C- спектров и элементного анализа оказались продуктами нуклеофильного замещения гидроксильной группы в бензоиновом фрагменте интермедиата **A** атомом C₅ имидазольного цикла.



2a-e: R=4-ClC₆H₄(a), 4-BrC₆H₄(b), 4-NO₂C₆H₄(c), C₆H₄(d), 4-OCH₃C₆H₄(e);

3a-d: Ar=4-FC₆H₄(a), 4-CH₃C₆H₄(b), 4-SO₂CH₃C₆H₄(c), 4-BrC₆H₄(d);

4a-f: R=4-ClC₆H₄, Ar=4-FC₆H₄(a); R=4-BrC₆H₄, Ar=4-CH₃C₆H₄(b); R=4-NO₂C₆H₄,

Ar=4-CH₃C₆H₄(c); R=4-BrC₆H₄, Ar=4-SO₂CH₃C₆H₄(d); R=C₆H₄,

Ar=4-BrC₆H₄(e); R=4-OCH₃C₆H₄, Ar=4-SO₂CH₃C₆H₄(f);

Схема 1. Схема синтеза продуктов **4a-f**

Такое направление взаимодействия хорошо согласуется с литературными данными о повышенной нуклеофильности атома углерода в положении 5 2-амино-4-арилимидазолов, а также подтверждает механизм трехкомпонентной конденсации β -дикарбонильных соединений, арилглиокселей и 1,3-бинуклеофильных реагентов, включающий образование промежуточного гидроксикетона **A**.

ТЕТРАЕТИЛАМОНІЙ БЕНЗОАТИ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ РЕАКЦІЇ ЕПІХЛОРИДРИНУ З БЕНЗОЙНИМИ КИСЛОТАМИ

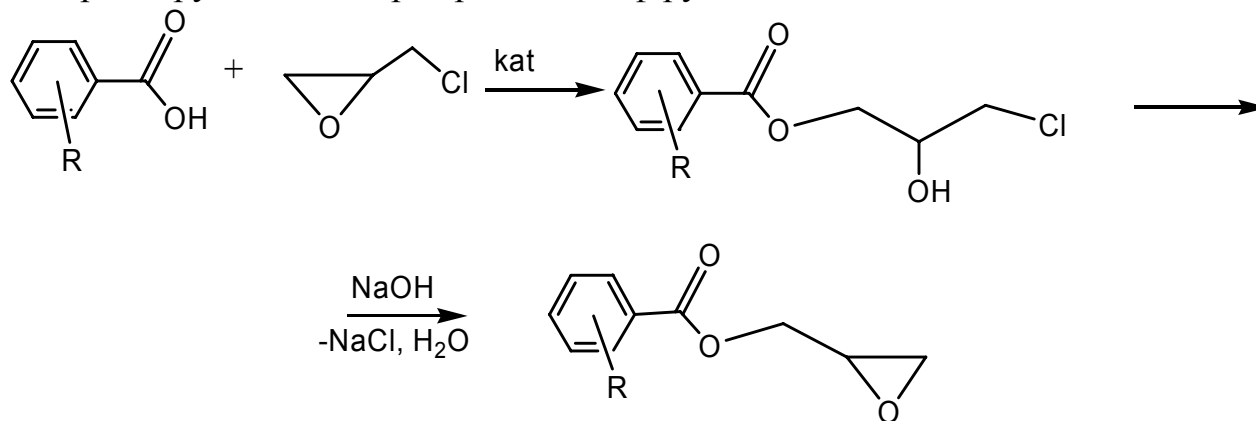
Чичикало О. В., Сінельникова М. А., Швед О. М.

Донецький національний університет

organica@dongu.donetsk.ua

Епоксидні смоли широко використовуються в різноманітних галузях техніки для виготовлення великого спектру виробів, клеїв, композиційних матеріалів, просочувальних компаундів для електроніки.

Реакція, яка лежить в основі утворення мономерів для синтезу поліепоксидів з заданим комплексом властивостей, є взаємодією карбонової кислоти з 1-хлор-2,3-епоксипропаном (епіхлоргідрин, ЕХГ) з подальшим дегідрохлоруванням хлоргідринового ефіру:



Ацидоліз ЕХГ в присутності каталізатору є перспективною реакцією для вивчення кінетики та механізму реакції розкриття оксиранового циклу під дією нуклеофільних реагентів. Не дивлячись на значну кількість робіт по дослідженню реакції α -оксидів з карбоновими кислотами, кінетичні закономірності цієї реакції та її механізм потребують подальшого дослідження. Одним з актуальних завдань вивчення механізму реакції є з'ясування ролі аніону тетраалкіламонієвих солей, що каталізують процес ацидолізу оксиранових сполук.

Метою даної роботи є вивчення впливу природи та концентрації каталізатору, температури на швидкість ацидолізу епіхлоргідрину бензойними кислотами при каталізі тетраетиламоній бензоатами та галогенідами. Об'єктами дослідження обрано 3-NO₂-, 3-CH₃-, 2-NO₂- та бензойну кислоти. Дослідження проводили в надлишку ЕХГ, що є одночасно і субстратом, і розчинником в температурному інтервалі 30÷60 °С. Концентрація каталізатору варіювалась в межах 0,00125÷0,005 моль/л. Контроль за ходом процесу здійснювався рН-потенціометричним кислотно-основним титруванням.

На основі дослідження кінетики реакції бензойних кислот з епіхлоргідрином в присутності тетраетиламоній бензоатів встановлено нульовий порядок реакції за нуклеофільним реагентом та перший порядок реакції за каталізатором. Оцінено вплив природи аніону в амонієвій солі, її каталітичну активність. Показано, що каталітична активність тетраетиламоній

бензоатів є співставною з тетраетиламоній бромідом. Розраховані енергетичні параметри реакції. Показано, що значення E_a при каталізі тетраетиламоній бензоатом є співрозмірними зі значеннями, здобутими при каталізі тетраетиламоній бромідом. Зроблені висновки щодо механізму реакції.

РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИИ И ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛЫ ОЛПАДРОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЦВИТТЕР-ИОНА ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Шадманова В. И.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Shadmanovavika@mail.ru

Олпадроновая кислота (1-гидрокси-3-морфолинопропилиден-дифосфовая кислота, рисунок 1) относится к органическим аналогам пирофосфата – основного строительного материала костной ткани и влияет на метаболизм кальция и магния.

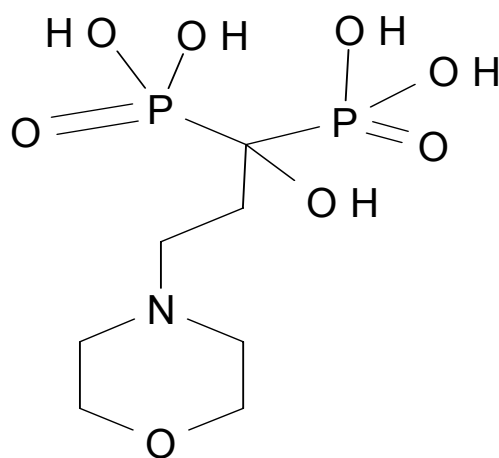


Рисунок 1. Олпадроновая кислота

Она относится к группе лекарственных средств, известных как бисфосфонаты, которые используются для лечения заболеваний костей (болезни Паджета, остеопороза и других). Интересным представляется анализ устойчивости конформаций молекулы и геометрических параметров этого соединения путем расчета квантово-химическими методами, среди них полуэмпирические являются наиболее быстрыми.

С помощью полуэмпирических методов (AM1, PM3, MNDO) рассчитано энергии молекулы и ее цвиттер-иона, а также геометрические характеристики (длины связей, валентные и торсионные углы) и дипольный момент. В результате анализа полученных данных определили наиболее устойчивую конформацию.

СИНТЕЗ ТРИАЛКИЛОРТОФОРМИАТОВ ИЗ ХЛОРОФОРМА И СПИРТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОДАНДНЫХ КФП

Шушко А. Е., Штамбург В. В., Паненко С. В.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
polytechnik@gmail.com

Традиционный способ получения триалкилортоформиатов взаимодействием хлороформа со спиртовым раствором алкоголята натрия не позволяет достигнуть высоких выходов целевых продуктов и требует применения пожароопасного металлического натрия для получения алкоголята. Нами изучается новый, технологически удобный способ получения триалкилортоформиатов из первичных спиртов, хлороформа и гидроксида щелочного металла (Na, K) в гетерофазной системе CH_2Cl_2 /щелочь в присутствии катализатора фазового переноса (КФП) и получены высокие выходы целевых продуктов.

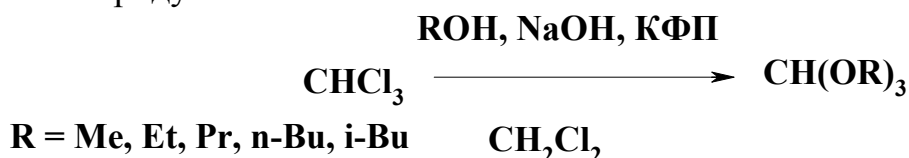


Рис. 1. Схема синтеза триалкилортоформиатов в присутствии КФП

В качестве КФП могут эффективно использоваться четвертичные аммониевые соли, краун-эфиры и поданды **1**, **2**, полученные из 1,8-дибром-3,6-диоксаоктана.

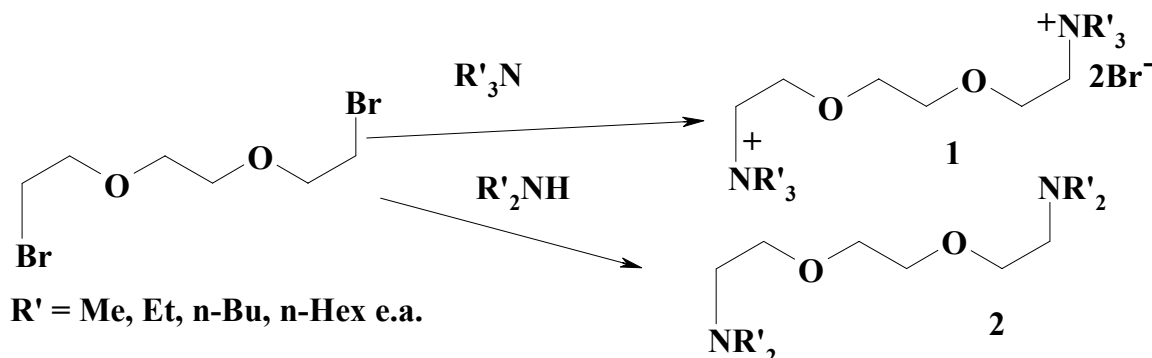


Рис. 2. Схема синтеза подандов **1**, **2**.

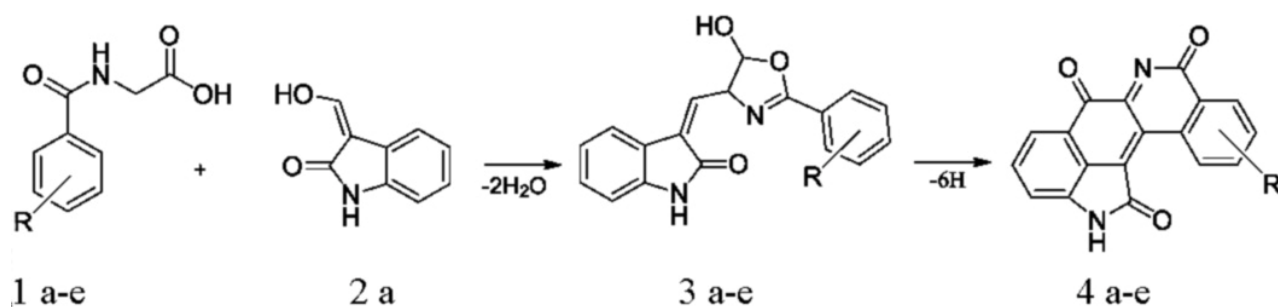
Табл. 1. Выходы триалкилортоформиатов CH(OR)_3 в зависимости от природы КФП в $\text{NaOH} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$

катализатор	R	выход, %
дибензо-18-краун-6	Me	73
бензо-15-краун-5	Me	74
$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$	Et	63
$\text{Et}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3 \cdot 2\text{Br}^-$	Et	54
$\text{Bu}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{Bu}_3 \cdot 2\text{Br}^-$	Et	65
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	n-Bu	65

РЕАКЦИЯ ЭРЛЕНМЕЙРА-ПЛЁХЛЯ ДЛЯ (Z)-3-(ГИДРОКСИМЕТИЛЕН)ИНДОЛИН-2-ОНА

Шушов А. В., Папонов Б. В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
raponov@univer.kharkov.ua



1,3,4 a R=H; **1,3,4 b** R=4-F; **1,2,3 c** R= 4-Cl; **1,2,3 d** R=3-Br; **1,2,3 e** R =2-Me

В контексте исследования соединений, влияющих на процессы пролиферации, дифференциации и апоптоза стволовых клеток был изучен синтез замещенных азлактонов **3 a-e** исходя из (Z)-3-(гидроксиметил)индолин-2-она, который является стабилизированной енольной формой карбонильного соединения, и ряда замещенных гиппуровых кислот **1 a-e**. Синтез проводили в условиях реакции Эрленмейера-Плехля как в условиях ультразвуковой активации так и без применения ультразвука. Структура продуктов подтверждена результатами масс- и ЯМР спектроскопии. При нагревании продуктов **3 a-e** с умеренным выходом образуются соединения **4 a-e**, которые являются продуктами рециклизации азлактонов **3 a-e**. Соединения **3a-e** переданы в Национальный Институт Рака (США) с целью исследования их как агентов влияющих на процессы пролиферации, дифференциации и апоптоза раковых клеток.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ТЕРМО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Ананьева Д. Ю., Гуртовой Д. В., Михальчук В. М.

Донецкий национальный университет

ananeva.d@mail.ru

К органо-неорганическим композиционным материалам (КМ) возрастает интерес как к составляющим покрытий, поскольку они обеспечивают механическую прочность и гибкость органического компонента, с твердостью и термической стабильностью неорганического компонента.

Получение КМ используя золь-гель технологию позволяет получать большое количество покрытий, пленок, мембран, порошков, а также дает возможность гибко и просто управлять свойствами получаемых материалов.

Целью данной работы являлось изучение влияния наполнителя на термо-механические свойства исходного материала. Была изучена система, в которой органическую матрицу композитов формировали на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 и аминного отвердителя Jeffamine T403. Выбор аминного отверждения обусловлен тем, что оно имеет следующие преимущества: способность отверждать эпоксидные олигомеры при комнатной температуре, а также при незначительно высоких температурах. Неорганическая кремнеземная структура была сформирована *in situ* из тетраэтоксисилана (ТЭОС), аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС), а также смеси ТЭОС и АПТЭС в соотношении 1:1 путём гидролитической поликонденсации в среде ацетона. Образцы получали в виде тонких пленок толщиной 200 мкм, а соотношение эпоксид : амин составляло 1:1. Концентрация кремнезема находилась в диапазоне от 0 до 6 масс. % по отношению к массе смолы.

Изменение вязкости системы «эпоксидная смола – амин – наполнитель» исследовали с помощью вискозиметрии при температуре 60°C. Критерием сравнения было выбрано время гелеобразования. В результате проведенных экспериментов было установлено, что данный параметр снижается при введении возрастающего количества наполнителя. Это позволяет утверждать, что данные композиты можно использовать при заделке/заливке в строительных и ремонтных работах.

Методом термо-механического анализа определяли температуры стеклования и высокоэластичности, молекулярную массу межузлового сегмента, а также модуль высокоэластичности. Исследования показали, что значение температуры стеклования с увеличением концентрации наполнителя уменьшается, а плотность сшивки и модуль эластичности увеличивается. Полученные результаты, а именно: понижение температуры стеклования при введении наполнителя объясняются эффектом пластификации, а увеличение плотности сшивки и модуля эластичности можно объяснить следующим:

- эффект пластификации способствует повышению эластичности полимерной компоненты, и модуля данной величины
- увеличение количества SiO_2 вызывает повышенную агрегацию этих частиц, которые в свою очередь способны адсорбировать на своей поверхности молекулы смолы и отвердителя, тем самым способствуя встрече их в объеме матрицы, что и приводит к увеличению густоты шивки.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ШЛАКОВ С ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИМИ ГАЗАМИ

Андрійчук А. П., Сычук И. В., Червонюк В. В.

Одесский национальный политехнический университет
koz hukhar-vladimir@yandex.ru

Для интенсификации процесса металлургического переплава, уменьшения затрат на технологический процесс и защиту окружающей среды целесообразно изучить растворимость ($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) у наплавленных флюсов, изучить кинетику, коэффициенты распределения водорода в них с учетом механизма восстановления гидридообразующих элементов из наплавленных флюсов, которые защищают металл.

Результаты расчета равновесного состава газовой фазы для систем $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при температурах 1673 – 2073 К свидетельствуют о том, что с повышением температуры газовая фаза заметно обогащается фтористым водородом. Рассмотрение полученных расчетов показывает, что в каждой серии расплавов рост температуры приводит к обогащению газовой фазы фтористым водородом. Наиболее резкое снижение P_{HF} при разных содержаниях оксида кремния происходит с ростом содержания оксида кальция. Графическое изображение позволяет оценить оптимальное соотношение между фторидом и оксидом кальция, которое обеспечивает минимальное содержание фтористого водорода в равновесной газовой фазе. Разработана методика изучения равновесной газовой фазы из паров воды и фтористого водорода в зависимости от концентрации компонентов фторидно-оксидного расплава динамическим методом, который заключается в реализации равновесия при непрерывном удалении продуктов из зоны реакции.

Из температурной зависимости стандартной растворимости водородосодержащих газов ($P_{\text{HF}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1\text{МПа}$) для изученного фторидно-оксидного расплава системы $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ в координатах $\lg C^{\circ}_{\text{HF} + \text{H}_2\text{O}} - 1/T$ рассчитывали тепловой эффект растворения газов. Дальнейшие исследования для всех систем показали, что доля фтористого водорода в газовой фазе ($P_{\text{HF}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1\text{МПа}$) возрастает независимо от исходного их соотношения и тем больше, чем выше температура дегазации.

Таким образом, можно заключить, что растворение водородосодержащих газов (HF и H_2O) приводит к образованию форм $(\text{HF})_{\text{фл}}$ и $(\text{OH}^-)_{\text{фл}}$ в расплавах с дополнительным у протона водородной связью. Такое обстоятельство позволяет сделать вывод, что диффузная подвижность протонного водорода во фторидно-оксидных расплавах есть аномально высокой, приблизительно в 30 раз больше чем у оксидных расплавов.

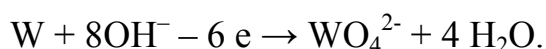
ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПСЕВДОСПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ В РЕЖИМІ ІМПУЛЬСНОГО ЕЛЕКТРОЛІЗУ

Єрмоленко І. Ю., Ведь М. В., Сахненко М. Д., Андрощук Д. С.

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
kirilesha72@yandex.ru

Через високу собівартість та відсутність родовищ, що містять вольфрам, виробництво вольфрамівих матеріалів в Україні потребує нових джерел постачання. Для виробництва твердих сплавів в цих умовах одним з найважливіших джерел сировини є кусковий брухт вольфрамвмісних псевдосплавів (групи ВК, ТК, ТТК, МС) і вольфрамової проволочки. Однак, підвищена міцність та стійкість цих матеріалів значно ускладнює їх переробку. Застосування електрохімічних методів дозволяє здійснювати селективне вилучення компонентів сплаву на порівняно нескладному обладнанні та при низьких капітальних і енергетичних витратах.

Одним з основних аспектів, які визначають ефективність електрохімічного перероблення вольфрамвмісних псевдосплавів, є вибір електроліту і режимів електролізу. Попередніми дослідженнями встановлено необоротність процесу анодного розчинення псевдосплаву вольфраму з уповільненою стадією іонізації, яка пов'язана з перебігом бруто-реакції за рівнянням



Процес розчинення супроводжується адсорбцією реагенту та наступною хімічною реакцією комплексоутворення. Підвищення густини струму певною мірою дозволяє ініціювати процес окиснення сплаву, але існує допустима густина струму, після якої вихід за струмом знижується через накопичення на поверхні аноду продуктів електродної реакції і уповільнення стадії їх відведення з прианодного шару. Водночас, при надмірному підвищенні густини струму існує вірогідність інтенсифікації реакції виділення кисню.

Механізм процесу обумовлює доцільність застосування імпульсного електролізу, який сприяє зменшенню перенапруги електродної реакції і дозволяє регулювати співвідношення швидкостей парціальних стадій процесу. Вивчення впливу параметрів імпульсного електролізу на ефективність анодного розчинення псевдосплавів вольфраму обумовило мету даної роботи.

Дослідження проводили на зразках псевдосплаву ВК в полілігандному електроліті на основі дифосфату і цитрату. Електроліз проводили із застосуванням імпульсної гальваностатичної поляризації при варіюваних амплітуді струму j_a , тривалості t_i та співвідношенні тривалості імпульсу t_i і паузи t_n .

Результати досліджень показали, що застосування імпульсного режиму підвищує ефективність рециклінгу псевдосплаву ВК за рахунок активного розчинення аноду під час імпульсу. Водночас, в період паузи реалізуються процеси адсорбції лігандів, десорбції продуктів і відведення розчинних

продуктів реакції з прианодного шару. Слід відзначити, що варіювання амплітуди струму j_a і співвідношення тривалості імпульсу і паузи суттєво впливає на характер процесу. Підвищення j_a до 80 А/дм^2 інтенсифікує процес травлення вольфрамвмісної складової сплаву, а поверхня аноду збагачується кобальтом. Результати атомно – абсорбційного аналізу електроліту травлення показали, що при загальному виході за струмом 90% вміст іонів Co^{2+} у розчині становить 20% від теоретично розрахованого, що підтверджує збагачення розчину вольфрамом. Зменшення амплітуди струму j_a до $40 - 50 \text{ А/дм}^2$ приводить до падіння виходу за струмом, при цьому за даними рентгенівського аналізу відбувається збагачення поверхні аноду вольфрамом. Максимальний анодний вихід за струмом спостерігається при співвідношенні t_i / t_n $0,3 - 0,4$ і становить $85 - 98 \%$.

Таким чином, застосування імпульсного електролізу надає можливість керувати процесом рециклінгу, впливати на швидкість розчинення сплаву, селективність вилучення компонентів та вихід за струмом. Особливу увагу слід звернути на той факт, що в результаті розчинення псевдосплаву ВК отриманий електроліт, з якого без додаткового коригування було осаджене покриття W-Co з вмістом вольфраму $23-28 \%$ та кобальту $72-77 \%$. Проведені дослідження дають підставу для створення технології локального рециклінгу псевдосплавів вольфраму.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ НА ГАЛЬВАНИ-ПОТЕНЦИАЛ МИЦЕЛЛ ИОНОГЕННЫХ ПАВ

Баштинский С. А.¹, Бондарев С. Н.², Бондарев Н. В.¹

¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

² Peaks SAS, R&D department, Lyon, France

bashtik1992@bk.ru

В работе [1] развиты представления о строении двойного электрического слоя (ДЭС) и предложен адсорбционно-нейтрализационный механизм образования ДЭС в мицеллярных растворах ионогенных ПАВ при распределении слабых органических электролитов (НА) между водной и мицеллярной фазами.

Если слабая кислота ($\text{HA} = \text{H}^+ + \text{A}^-$) распределяется между водным раствором и мицеллами, образованными длинноцепочечными катионами, то анионы A^- электролита связываются мицеллярной фазой и нейтрализуют положительный заряд поверхности мицелл катионного ПАВ, а протоны H^+ становятся потенциалопределяющими. Таким образом, ионы слабого электролита формируют двойной электрический слой (ДЭС) на границе раздела фаз по адсорбционно-нейтрализационному механизму (рис. 1).

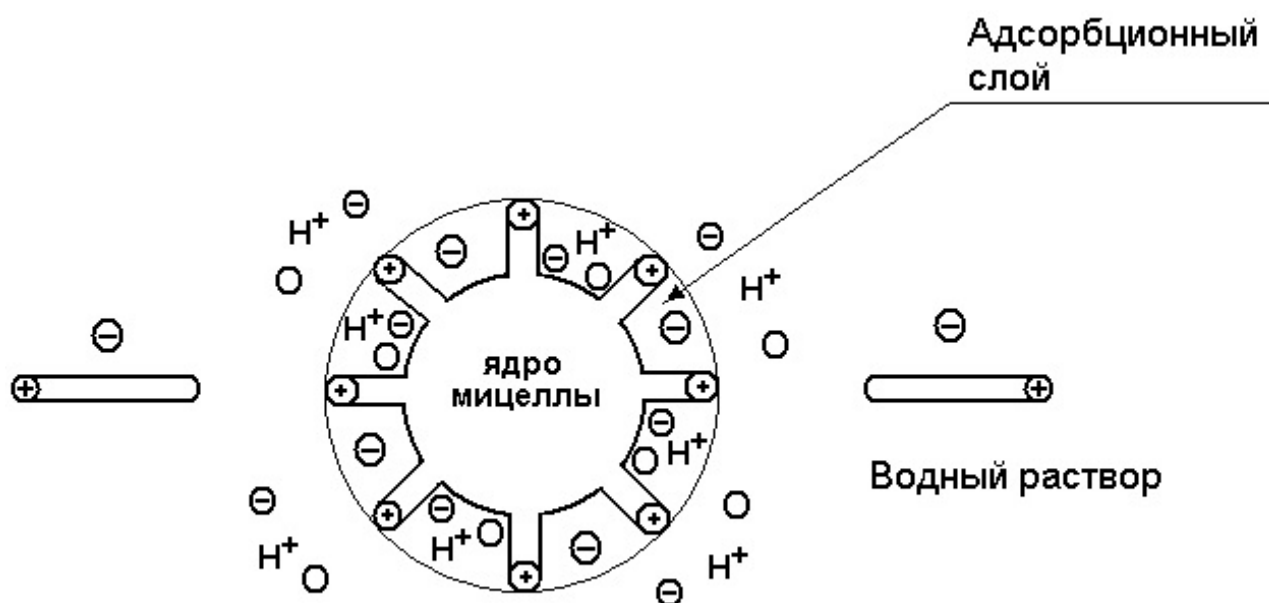
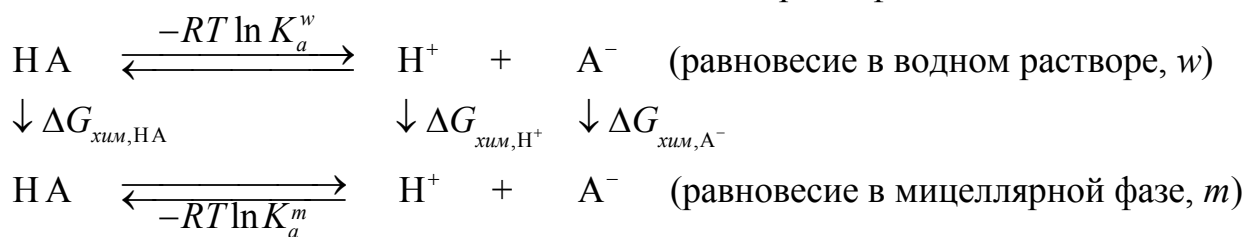


Рис. 1. Строение двойного электрического слоя мицелл катионных ПАВ в водных растворах при распределении кислоты между водной и мицеллярной фазами

Взаимосвязь между термодинамическими константами диссоциации слабого электролита НА в водном (K_a^w) и мицеллярном (K_a^m) растворах:

$$RT \ln K_a^m = RT \ln K_a^w + \Delta G_{\text{хим,НА}} - \Delta G_{\text{хим,H}^+} - \Delta G_{\text{хим,A}^-},$$

вытекает из рассмотрения термодинамического цикла, записанного для равновесий диссоциации НА в водной и мицеллярной фазах:



Уравнение, характеризующее влияние первичных эффектов среды (γ_o), равновесных концентраций частиц ($[\text{НА}]$, $[\text{A}^-]$) и ионной силы раствора (первичного солевого эффекта, γ^*) на Гальвани-потенциал ($\Delta_w^m \phi$) границы раздела водный раствор/мицеллярная фаза катионных ПАВ имеет вид

$$-\Delta_w^m \phi = \frac{2,303RT}{zF} \left(\lg \gamma_{o,\text{H}^+} + \lg \frac{[\text{НА}]^m \gamma_{\text{НА}}^{*,m}}{[\text{НА}]^w \gamma_{\text{НА}}^{*,w}} - \lg \frac{[\text{A}^-]^m \gamma_{\text{A}^-}^{*,m}}{[\text{A}^-]^w \gamma_{\text{A}^-}^{*,w}} \right)$$

Если слабый электролит (НА) распределяется между водным раствором и мицеллами, образованными длинноцепочечными анионами, и адсорбционно-нейтрализационный механизм образования ДЭС проявляется в нейтрализации отрицательного заряда мицеллярной поверхности катионами, то потенциалопределяющими ионами становятся анионы слабого электролита. Тогда

$$\Delta_w^m \phi = \frac{2,303RT}{F} \left(\lg \gamma_{o,\text{A}^-} + \lg \frac{[\text{НА}]^m \gamma_{\text{НА}}^{*,m}}{[\text{НА}]^w \gamma_{\text{НА}}^{*,w}} - \lg \frac{[\text{H}^+]^m \gamma_{\text{H}^+}^{*,m}}{[\text{H}^+]^w \gamma_{\text{H}^+}^{*,w}} \right)$$

Моделирование влияния кислотно-основных равновесий на Гальвани-потенциал границы раздела водный раствор / псевдофаза, образованная катионными ПАВ, проведено на примере равновесий диссоциации уксусной кислоты. Водно-метанольные растворители использованы как модели стандартного состояния ионов в мицеллах ионогенных ПАВ.

В основу модельного подхода положены следующие положения: адсорбционно-нейтрализационный механизм образования двойного электрического слоя на границе псевдофаза / водный раствор; термодинамика равновесий диссоциации уксусной кислоты в водно-метанольных растворителях; тетрафениларсоний-тетрафенилборатная гипотеза оценки стандартных энергий Гиббса переноса H^+ из воды в водно-метанольные растворители; допущение об идентичности стандартного состояния для протона, аниона и молекул кислоты в модельной мицеллярной фазе и в водно-метанольных растворителях. Критерием самопроизвольного образования ДЭС по адсорбционно-нейтрализационному механизму является выполнение термодинамического условия $\Delta G_{эл} = -zF \Delta_w^m \phi < 0$.

[1] Бондарев Н. В. Бутлеровские сообщения. 2010. Т.22. №11. С.25-29.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПРОЦЕСУ ІНІЦІЮВАННЯ ПРИЩЕПЛЕНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ В СИСТЕМІ ДЕКСТРАН/Ce(IV)/АКРИЛАМІД

Безуглий М. Ю., Куцевол Н. В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

nikolay_bezugliy@ukr.net

Водорозчинні розгалужені кополімери на основі полісахаридів та поліакриламиду привертають увагу як перспективні функціональні матеріали нового покоління, внутрішньомолекулярною структурою яких можна цілеспрямовано керувати. Вони можуть знайти застосування як полімерні матриці для створення металічних та метал-оксидних каталізаторів, матриці для in-situ синтезу стабільних золів металів, високоефективні флокулянти для вирішення конкретних технологічних завдань тощо.

На даний час немає загальноприйнятої методики синтезу таких кополімерів та відсутня однозначна думка щодо механізму процесу ініціювання прищепленої полімеризації вінільних мономерів на полісахаридну основу при використанні солі Ce(IV) як ініціатора. В представленій роботі досліджено особливості синтезу кополімерів декстран-поліакриламід (Д-ПАА).

Кінетику переходу іонів Ce(IV) в Ce(III) при окисненні водного розчину декстрану досліджували методом спектроскопії в УФ та видимій області. Показано, що загибель іонів Ce(IV) відбувається в два етапи. Перший етап ($k' = 2,97 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$) – швидкий процес з першим (або псевдопершим) порядком реакції по Ce(IV). Другий етап ($k'' = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$) – досить повільний, пов'язаний, скоріш за все, з відновленням церію при взаємодії з вільними радикалами, що утворилися. Таким чином вводити мономер в реакційну суміш необхідно не відразу після додавання ініціатора, а визначивши період з оптимальним співвідношенням швидкості утворення радикалів та їх загибелі.

Показано, що час між введенням ініціатора до розчину декстрану та додаванням мономеру в реакційну суміш є важливим параметром, який визначає якість одержаних кополімерів. В процесі синтезу кополімерів Д-ПАА мономер вводили через 2 хв. після ініціатора (t_1), як це робилось в більшості робіт та при збільшенні цього часу на порядок, згідно кінетичних досліджень (t_2). Синтезовані зразки були проаналізовані методом гель-прининої хроматографії в поєднанні з рефрактометриєю та світлорозсіюванням. На хроматограмах зразків з t_1 спостерігається наявність двох високомолекулярних фракцій близької молекулярної маси, а також деяка кількість низькомолекулярної фракції. На хроматограмах зразків з t_2 спостерігається один інтенсивний майже симетричний пік.

Для встановлення механізму ініціювання прищепленої полімеризації був проведений порівняльний аналіз спектрів ^1H ЯМР вихідних декстранів та синтезованих прищеплених кополімерів Д-ПАА. Результати порівняльного аналізу свідчать про те, що процес радикальної прищепленої полімеризації в системі декстран/Ce(IV)/акриламід перебігає не з розривом С-С зв'язку, як це

описано в літературі для полісахаридів, а через утворення радикалу на атомі кисню спиртової групи, як це описано для спиртових груп, наприклад, полівінілового спирту.

О РОЛИ КАТИОНА $\text{Me}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГИДРОПЕРОКСИДА *трет*-БУТИЛА

Букрей А. О., Берестнева Ю. В., Туровский Н. А.

Донецкий национальный университет

turov@dongu.donetsk.ua

Целью данной работы стало комплексное изучение влияния $\text{Me}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ на процесс химической активации гидропероксида *трет*-бутила (ROOH). Ранее было установлено, что добавление $\text{Alk}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ вызывает изменение величины химического сдвига протона группы $-\text{COOH}$ органических гидропероксидов от 0,40 до 0,75 м.д. в сторону слабых полей в ^1H ЯМР спектрах. Такой эффект свидетельствует о том, что протон гидропероксидной группы принимает участие в образовании водородной связи.

Ранее считалось, что при добавлении соли типа $\text{Alk}_4\text{N}^+\text{Hal}^-$ к пероксидам, активацию $\text{O}-\text{O}$ связи проводит сольватированный анион. Но при расчете равновесной структуры комплекса $\text{ROOH}-\text{Me}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ методом PDDG, обнаружено, что в процессе докинга катиона и гидропероксида происходит изменение конформации гидропероксидного фрагмента с антиклинальной на антиперипланарную. Получены две модели ассоциатов типа $\text{ROOH}-\text{Me}_4\text{N}^+$ при различной взаимной ориентации катиона и гидропероксида. При этом энтальпия комплексообразования ассоциатов и влияние катиона на гидропероксидную группу, не смотря на существенно различную структуру, одинаковы (рис. 1).

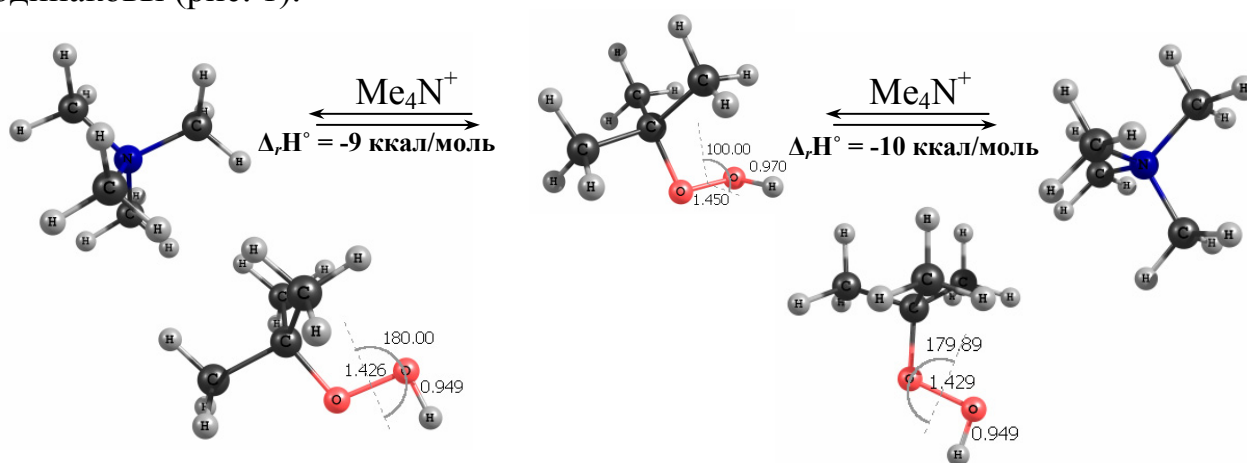


Рис. 1 Структурный эффект при ассоциативном взаимодействии ROOH с Me_4N^+

Таким образом методами молекулярного моделирования была показана активирующая роль катиона в процессе образования ассоциатов *трет*-бутил гидропероксида с тетраметиламмоний бромидом.

УЧЕТ РАВНОВЕСИЙ ПРИ ОПИСАНИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В РАМКАХ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Бунина З. Ю., Рубцов В. И.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

bunina_zinaida@mail.ru

В ряде работ [1-4] показано успешное применение квазикристаллической теории растворов электролитов для описания термодинамических и электрокинетических свойств растворов электролитов в широком диапазоне концентраций вплоть до насыщенных растворов в различных растворителях. Поскольку в концентрированных растворах возможная ассоциация ионов в наибольшей степени влияет на измеряемые физико-химические свойства, эта область является для изучения равновесий наиболее информативной. Оценка термодинамических значений констант равновесий, являющихся параметрами системы, требует, вместе с наличием возможности теоретического описания соответствующего свойства, возможности оценки коэффициентов активности ионов в растворах с высокими ионными силами.

В работе рассмотрена возможность учета ассоциативных процессов в водных растворах 1–1 валентных электролитов в широком диапазоне изменения концентраций вплоть до насыщенных растворов по данным концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности. Теоретическое описание электропроводности растворов и коэффициентов активности ионов реализовано в рамках квазикристаллической теории растворов сильных электролитов, предложенной в [2,4]. Проведен модельный расчет свойств растворов в водной среде при температуре 298,15 К. Для расчета эквивалентной электропроводности растворов использовано уравнение, выведенное и представленное в [2,4]:

$$\lambda_i = \frac{1}{\eta_0} \left[\lambda_{0,i} - (\lambda_{r,i} + \lambda_{e,i}) c^{\frac{1}{3}} \right] \left[1 + \frac{z_i + z_j}{2(z_i z_j)^{\frac{1}{2}}} \tau_{0,j} \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c} \right] \quad (1)$$

Для водных растворов 1–1 валентных электролитов при температуре 298,15 К уравнение принимает вид:

$$\lambda_i = \frac{1}{\eta_0} \left[\lambda_{\infty,i} - (9.7945 + 0.07439 \lambda_{\infty,i}) c^{\frac{1}{3}} \right] \cdot \left\{ 1 + \tau_{j,\infty} \left[-0.188 c^{\frac{1}{3}} + 0.00958 c \left(\sum r_{st} \right)^2 + 0.0012 c^{\frac{4}{3}} \sum \alpha \left(1.3333 - \frac{8.0559}{c^{\frac{1}{3}} \sum r_{st}} \right) \right] \right\}, \quad (2)$$

где η – вязкость раствора, $\lambda_{\infty,i}$ – предельная электропроводность рассматриваемого иона, c – концентрация, $\tau_{j,\infty}$ – число переноса противоположного иона, $\sum r_{st}$ – сумма стоксовских радиусов рассматриваемых ионов, $\sum \alpha$ – сумма поляризуемостей рассматриваемых ионов.

Для оценки средних ионных коэффициентов активности использовалось уравнение:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{\pi q}{2\sqrt{2}} \frac{z_+ z_- e_0^2}{\varepsilon k T} \left[-\frac{\frac{4}{3} N_A^{\frac{1}{3}} c^{\frac{1}{3}}}{10(v_+ + v_-)^{\frac{2}{3}}} + \frac{2N_A}{1000} \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0} \right) c + \frac{7}{3} (v_+ + v_-)^{\frac{1}{3}} \frac{N_A^{\frac{4}{3}}}{10^4} \Phi c^{\frac{4}{3}} \right] \quad (3)$$

где d_0 – радиус элементарной ячейки, рассчитываемый по данным для кристаллографических радиусов соответствующих катионов, анионов, диэлектрической проницаемости растворителя и радиуса молекул растворителя и

$$\Phi = \frac{\alpha_+ v_+}{v_-} + \frac{\alpha_- v_-}{v_+} = \frac{\alpha_+ z_-}{z_+} + \frac{\alpha_- z_+}{z_-} \quad (4)$$

Электропроводность электролита в целом рассчитывалась согласно уравнению:

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_j \quad (5)$$

Расчеты, проведенные для водных растворов электролитов 1–1 валентного типа показали отсутствие необходимости учета ассоциации ионов. При обработке данных электропроводности растворов других валентных типов ассоциация ионов значительно влияет на качество аппроксимации экспериментальных данных, равно как влияют параметры элементарной ячейки и поляризуемости ионов. Тем не менее, однозначно удовлетворительной аппроксимации экспериментальных данных на протяжении всей области концентраций электролита – от разбавленных до концентрированных растворов – нами получено не было. Наилучшие результаты соответствуют области концентрированных растворов, что согласуется с основной концепцией квазикристаллической теории растворов электролитов.

[1] Кузнецова Е.М. Вывод уравнения концентрационной зависимости коэффициента активности «сильного» 1,1-валентного электролита // Журнал физической химии. – 1984. – Т. 58, № 5. – С. 1286-1290.

[2] Кузнецова Е.М., Дакар Г.М. О концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности водных растворов сильных 1,1-зарядных электролитов // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 60, № 6. – С. 1528-1531.

[3] Кузнецова Е.М. Вывод уравнения для концентрационного коэффициента активности сильных электролитов любого валентного типа в смешанных растворах с любым числом компонентов // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61, № 10. – С. 2791-2794.

[4] Кузнецова Е.М. О концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности водных растворов сильных электролитов несимметричного типа. // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61, № 10. – С. 2791-2794.

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ АЗОТОВМІСНИМИ ГРУПАМИ

Грищенко Л. М., Вакалюк А. В., Задерко О. М., Безугла Т. М., Дюк В. Є.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

vakaliukanna@ukr.net

Активоване вугілля (АВ) завдяки своїм унікальним властивостям широко використовується як адсорбент і носій каталізаторів. Каталітичні властивості АВ визначаються функціональними поверхневими групами, які виступають активними центрами каталітичних перетворень. Проте на даний час методи функціоналізації поверхні АВ розроблені недостатньо.

В роботі запропоновано двостадійний метод введення в поверхневий шар АВ азотовмісних функціональних груп. На першій стадії шляхом бромовання синтезували активний бромовмісний прекурсор. Для цього зразок АВ (NORIT EXTRA RX3) масою 5 г обробляли 5 мл рідкого бром, попередньо висушеного при перегонці над концентрованою H_2SO_4 . Після бромовання зразок відфільтровували та обробляли 200 мл 10% розчину оксалату калію до припинення виділення CO_2 і далі промивали водою до відсутності у промивних водах іонів бром. На другій стадії бромовмісний прекурсор обробляли рідкими амінами (етилендіаміном, піперазином, моноетаноламіном, діетиламіном, сульфоланіл-етилендіаміном) при $120^\circ C$ протягом 12 год. Після цього АВ промивали водою та розведеною HCl для видалення фізично сорбованого аміну, потім водою до нейтральної реакції промивних вод. Зразки висушували на повітрі протягом 2 год. при $100^\circ C$.

Методами ТГА та ТПДІЧ показано, що концентрація прищеплених аміногруп в модифікованих зразках становить 0,5-0,7 ммоль/г. Температурний інтервал десорбції аміногруп не залежить від природи прищепленого аміну і складає $180-440^\circ C$ з максимумом при $300^\circ C$ (рисунок).

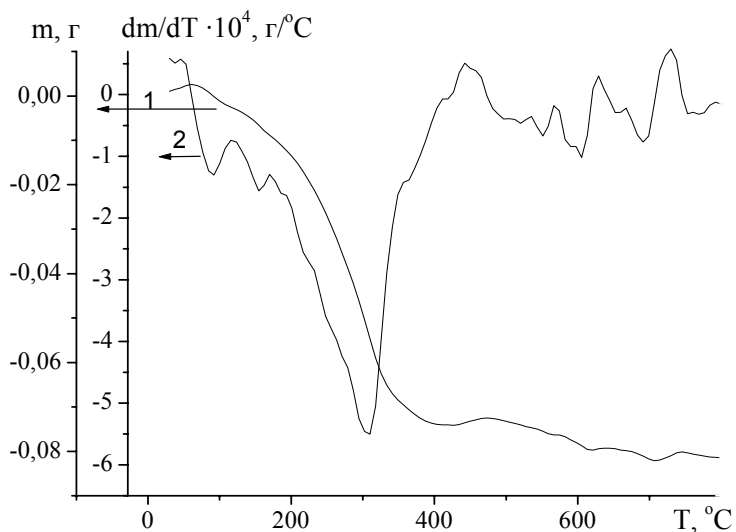


Рисунок. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) та диференціальній формі (2) для зразка АВ, модифікованого сульфоланілетилендіаміном

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН СІРКОВМІСНИМИ ГРУПАМИ

Вакалюк А. В., Гріщенко Л. М., Задерко О. М., Безугла Т. М., Діюк В. Є.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

vakaliukanna@ukr.net

Вуглецеві волокнисті сорбенти (ВВС) характеризуються комплексом властивостей, що забезпечують їх широке використання в технологічних процесах. Особливістю ВВС є їх досить висока хімічна інертність. Розробка методів та способів цілеспрямованої функціоналізації поверхні ВВС відкриває шляхи для створення сорбентів з високою селективністю, а також специфічних носіїв каталізаторів.

Метою роботи було одержання зразків ВВС, модифікованих сірковмісними функціональними групами. Для цього попередньо синтезували активний бромовмісний прекурсор шляхом обробки ВВС рідким бромом, який було висушено при перегонці над концентрованою H_2SO_4 . Після відмивання зразків від іонів броду проводили обробку ВВС сульфідом натрію з подальшим окисненням поверхневого S-похідного. Для цього 1 г Br-вмісного прекурсорі сплавляли із гексагідратом сульфідіу натрію протягом 12 год., відмивали водою, 20% соляною кислотою та знову водою для видалення хлоридів. Для окиснення SH-груп зразок обробляли 30% розчином H_2O_2 протягом 3 год., промивали та висушували при $120^\circ C$. За даним хімічного аналізу концентрація сірковмісних груп у зразках складає близько 0,5 ммоль/г. Методом ТГА показано, що термічна деструкція сульфогруп відбувається в температурному інтервалі $150-300^\circ C$ з максимумом при $220^\circ C$ (рисунок).

Зразки ВВС, модифіковані поверхневими сульфогрупами, були протестовані в модельній реакції дегідратації ізопропанолу. Встановлено, що температура повного перетворення спирту в пропілен для них складає $260^\circ C$.

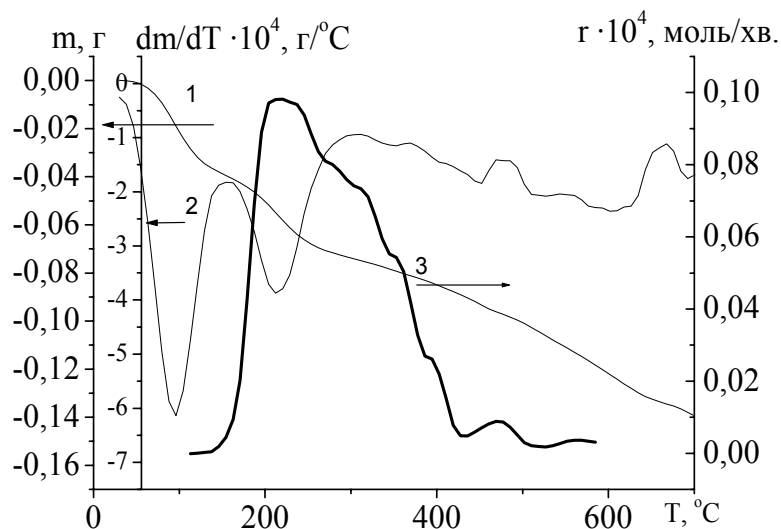


Рисунок. Температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній формі (2) та швидкість виділення SO_2 (3) для зразка ВВС, функціоналізованого сульфогрупами.

РАСЧЕТ ПРЕДЕЛЬНЫХ ИОННЫХ ПОДВИЖНОСТЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ В ВОДЕ

Вакслер Е. А., Ефимов П. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

pavel.v.efimov@univer.kharkov.ua

Вода является самым известным растворителем, важность которого трудно переоценить. Большую роль в химических, биохимических, технологических процессах играют растворы электролитов. Особый интерес представляют электролиты, содержащие органические ионы. Одним из фундаментальных свойств ионов в растворах является ионная подвижность. Чаще всего ионная подвижность выражается через предельную эквивалентную электрическую проводимость ионов (λ^0), которая относительно просто может быть получена из кондуктометрических данных и чисел переноса. Для водных растворов накоплен достаточно большой массив данных. Однако, для органических ионов охватить все многообразие существующих и потенциально возможных соединений, очевидно, невозможно. Возникает актуальная задача теоретического описания ионной подвижности в растворах. Точность существующих теорий не может удовлетворить практические запросы. В большинстве теорий ион характеризуется двумя параметрами: заряд и радиус. Радиус органических ионов определяется неоднозначно. Из данных ионных подвижностей можно определить эффективный радиус движущейся частицы, так называемый стоксовский радиус

$$R_{St} = \frac{|z|eF}{6\pi\eta\lambda^0} \quad (1)$$

Однако, как правило, стоксовский радиус не совпадает с величинами радиусов ионов полученных другими методами. Связано это с процессом гидратации ионов, который в простой континуальной модели не учитывается.

Очевидно, что все разнообразие структур органических ионов не может быть сведено лишь к одному радиусу частицы. Таким образом, возникает актуальная задача поиска эмпирических зависимостей подвижности органических ионов от их структуры.

Нами были проанализированы различные подходы, выработанные в методологии QSPR (количественные соотношения структура свойство). На основании имеющихся значений ионных подвижностей (λ^0) органических ионов в воде при 25 °С и предикторов молекулярной структуры соответствующих ионов были предложены методы прогнозирования величин ионной подвижности.

Полученные результаты позволяют оценить влияние структуры ионов на процессы ионной гидратации. Также это позволяет понять возможности и ограничения рассмотренных эмпирических подходов.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 7- И 4'-ГИДРОКСИФЛАВОНОВ

Вареников А. С., Сердюк И. Э., Рошаль А. Д.

НИИ химии при Харьковском национальном университете

имени В.Н. Каразина

varenikov.a@gmail.com

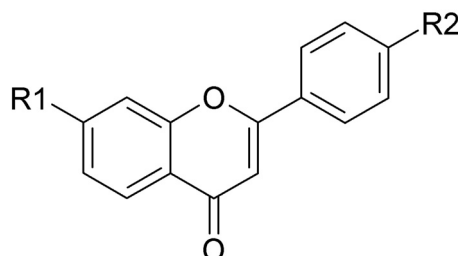
Гидроксифлавоны являются представителями группы природных биологически активных веществ, которые привлекают внимание своими специфическими флуоресцентными свойствами [1].

При протонировании карбонильной группы флавоны образуют стабильные катионы, сходные по строению с пирилиевыми катионами. Вследствие этого они обладают гораздо большей основностью, по сравнению с другими кетонами [2].

В возбужденном состоянии происходит дальнейшее увеличение основности флавонов, что, при наличии в соединении гидроксигруппы, может приводить к фотопереносу протона (ESPT – Exited State Proton Transfer) с гидроксильного на карбонильный фрагмент.

Наличие флуоресценции у всех протолитических форм позволяет использовать данные вещества в качестве моделей для исследования ESPT. Наиболее изученными являются 3-гидроксифлавоны [3,4], существует ряд работ по исследованию 7-гидроксифлавонов [5,6], 4'-гидроксифлавоном ранее не изучался.

Структуры объектов исследования представлены на рис.1.



R1 = OH, R2 = H – 7-гидроксифлавоном;

R1 = H, R2 = OH – 4'-гидроксифлавоном.

Рис.1. Структура исследуемых соединений

В отличие от 3-гидроксифлавоном, где ESPT протекает внутримолекулярно, образование фототаутомеров 7-гидрокси- и 4'-гидрокси-флавонов должно происходить с участием молекул растворителя, выполняющих одновременно роль акцептора, донора и переносчика протона. В качестве среды, удовлетворяющей данным условиям, была использована система вода-метанол 1:4 (v:v). Измерения спектральных свойств и протолитических равновесий в интервале кислотности H_0 проводили в растворах серной кислоты.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что кислотность 4'-гидроксифлавона в основном состоянии ниже, чем у 7-гидроксифлавона. Также, при помощи метода Ферстера, оценено изменение кислотности и основности гидроксифлавонов при возбуждении. Показано, что заместитель в положении 4' оказывает большее влияние на перераспределение электронной плотности, чем заместитель в положении 7.

В работе проведено исследование спектрально-флуоресцентных свойств 7- и 4'-гидроксифлавонов в широком интервале кислотности, проделано отнесение полос испускания к предполагаемым формам, образующимся в возбужденном состоянии. Также была проведена оценка кинетических характеристик протолитических форм в возбужденном состоянии.

- [1] M.H. Gehlen, E.R. Simas, R.V. Pereira, C.A. Sabatini. Modulation of dye fluorescence by photoinduced intramolecular charge transfer with resonance-assisted hydrogen bond/ in: Reviews in fluorescence – 2010, Ed. C. Geddes, 2011, P.119
- [2] D. Barton, W.D.Ollis. Comprehensive Organic Chemistry. Heterocyclic Compounds, V.4, 1979.
- [3] P.K. Sengupta, M.Kasha. Excited-state proton-transfer spectroscopy of 3-hydroxyflavone and quercetin.- Chem. Phys. Lett., 1979, 38, P.382
- [4] A.D. Roshal, J.A. Organero, A. Douhal. Tuning the mechanism of proton-transfer in a hydroxyflavone derivative.- Chem. Phys. Lett., 2003, 379, P.53.
- [5] H. Mukaihata, T. Nakagawa, S. Kohtani, M. Itoh. Picosecond and two-step LIF studies of the excited-state proton transfer in 3-hydroxyxanthone and 7-hydroxy flavone methanol solutions: reinvestigation of tautomer and anion formations. - J. Am. Chem. Soc., 1994, 116 (23), P. 10612–10618.
- [6] R. Schipfer, O.S. Wolfbeis, A. Knierzinger. pH-dependent fluorescence spectroscopy. Part 12. Flavone, 7-hydroxyflavone, and 7-methoxyflavone. - J. Chem. Soc., Perkin Trans. II., 1981, P. 1443.

КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Володченко И. И., Лесишина Ю. О.

Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского
iravolodchenko@mail.ru

Важным направлением использования воды в субкритическом (СКВ) состоянии является разработка эффективных и экологически безопасных способов переработки растительного сырья с целью получения полезных продуктов [1]. Перспективным методом получения низкомолекулярных продуктов из целлюлозы и крахмала, которые составляют основную часть растительного сырья, является их гидролиз. То важное обстоятельство, что СКВ проявляет отчетливые кислотно-основные свойства, может быть использовано для проведения процессов гидролиза полисахаридов без применения традиционных катализаторов.

Цель работы заключалась в исследовании процесса гидролиза крахмала до редуцирующих веществ в среде СКВ, а также в среде СКВ в присутствии органических кислот различной структуры.

Объект исследования: растворимый крахмал «чда». Вспомогательные реактивы: водные растворы органических кислот «хч» (уксусной, щавелевой, лимонной, винной и яблочной) с молярной концентрацией 0,1- 1 моль/дм³.

Гидролиз крахмала проводили в реакторе из нержавеющей стали при температуре (T) 150-220 С (давление 4,8-23,6 атм) в течение 30-120 минут. В реактор помещали навеску крахмала (2 г), туда же добавляли 20,3 см³ бидистиллированной воды или аналогичный объем водного раствора органической кислоты с молярной концентрацией 0,1; 0,5 или 1 моль/дм³. Реактор герметично закрывали, помещали в муфельную печь, нагревали до выбранной температуры со скоростью нагрева 1°С/мин и выдерживали определенное время. Массовую концентрацию редуцирующих веществ (РВ) в полученных гидролизатах определяли методом Бертрана [2].

Массовая концентрация РВ ($W_{РВ}$) в гидролизатах крахмала, полученных в СКВ без катализатора составила 0,36-0,43% при $T < 200^{\circ}\text{C}$; при повышении температуры возрастала до 1 %. Для увеличения эффективности гидролиза в дальнейшем реакцию проводили в СКВ при температуре 200 °С (давление 15,8 атм) в присутствии органических кислот, изменяя продолжительность процесса и концентрацию кислоты.

Зависимость выхода РВ в гидролизатах крахмала от концентрации кислотно-основного катализатора имеет либо экстремальный характер, как в случае с применением уксусной и винной кислот (оптимальная концентрация кислоты, при которой имеет место максимальный выход РВ, 0,5 моль/л); либо с увеличением концентрации кислоты наблюдается снижение выхода РВ (в этом случае оптимальной является концентрация кислоты 0,1 моль/л.). Зависимость выхода РВ от продолжительности гидролиза имеет экстремальный характер.

Максимальный выход РВ в гидролизатах (50-80%) наблюдается при проведении гидролиза в течение 60 – 90 минут.

Использованные кислоты отличаются по силе, которая характеризуется логарифмическим показателем константы диссоциации. Зависимость логарифма максимальной величины выхода РВ ($\ln W_{\max}$) от pK_1 имеет линейный характер: с увеличением силы кислоты растет выход РВ.

Зависимость выхода РВ от условий проведения гидролиза (pK кислот, концентрации кислот, наличия фонового электролита, продолжительности процесса) в общем случае оказывается нелинейной (рис.1), но достаточно хорошо аппроксимируется линейно-кусочной регрессией [3], описываемой уравнением (I-II):

$$\ln W_{\text{теор.}} = \{1,71 + 0,84 \cdot C + 0,01 \cdot t - 0,16 \cdot pK_1 - 0,01 \cdot pK_2 - 0,04 \cdot K_3\} \quad (I)$$

$$+ \{3,13 - 0,51 \cdot C + 0,002 \cdot t - 0,001 \cdot pK_1 + 0,07 \cdot pK_2 + 0,03 \cdot pK_3\} \quad (II)$$

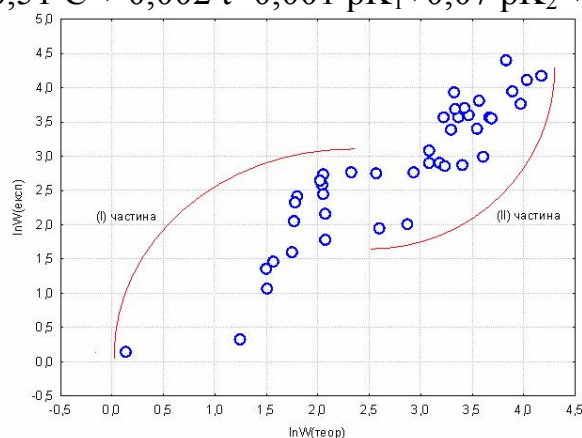


Рис. 1. Зависимость выхода РВ от условий проведения гидролиза

Коэффициент корреляции $R = 0,92$; доверительный интервал 84%.

До точки разрыва, равной 2,166, зависимость выхода РВ от условий проведения гидролиза описывается (I) частью вышеприведенного уравнения, а после - (II) частью.

Таким образом, было показано, что органические кислоты могут быть эффективными катализаторами кислотного гидролиза крахмала в среде субкритической воды; выход РВ имеет симбатную зависимость только от pK кислоты, зависимость выхода РВ от концентрации органической кислоты и продолжительности, как правило, имеет экстремальный характер; обобщенная зависимость выхода РВ от исследуемых параметров хорошо аппроксимируется линейно-кусочной регрессией.

[1]. Галкин А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций / А.А. Галкин, В.В. Лунин // Успехи химии– 2005. - №74. – 24-40 с.

[2]. Починок Х.Н. Методы биохимического исследования растений / Х.Н. Починок. – К.: Наукова думка, 1976. – 336 с.

[3]. В.П. Боровиков В.П. STATISTICA, статистический анализ и обработка данных в среде Windows / В.П. Боровиков, И.П. Боровиков.- М.: «Филинь», 1997. - 592с.

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ВОДЫ В СИСТЕМЕ ГИДРОПЕРОКСИД ТРЕТ-БУТИЛА - Et₄NBr

Гайдамака Т. В., Ракша Е. В., Туровский Н. А.

Донецкий национальный университет

elenaraksha411@gmail.com

Систематические исследования кинетики распада органических гидропероксидов в присутствии галогенидов четвертичного аммония выявили наличие стадии образования комплекса между молекулой гидропероксида и ионами соли. На кинетические параметры реакции влияет природа аниона, катиона соли и растворителя. Также показано, что наличие в системе небольшого количества воды приводит к уменьшению константы скорости реакции распада гидропероксидов. Целью данной работы стало изучение влияния малых добавок воды в системе гидропероксид *трет*-бутила (ROOH) - бромид тетраэтиламмония (Et₄NBr) методами ¹H-ЯМР – спектроскопии и молекулярного моделирования.

Добавление к раствору ROOH ([ROOH] = [Et₄NBr] = 0.1 моль·дм⁻³, D₃CCN, 294 К) эквимольного количества Et₄NBr приводит к сдвигу сигнала протона гидропероксидной группы в сторону слабых полей на 0,40 м.д. по сравнению с сигналом протона в спектре ROOH. Определена константа равновесия образования ассоциата ROOH с Et₄NBr $K_C = 4,20 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К на основе концентрационной зависимости изменения величины химического сдвига протона –COOH группы от концентрации соли в системе.

Малые добавки воды (0.01 – 0.1 моль·дм⁻³) к раствору гидропероксида в D₃CCN ([ROOH] = 0.03 моль·дм⁻³) не приводит к изменению положения сигнала протона –COOH группы в спектре гидропероксида. Только при десятикратном избытке воды в системе наблюдается сдвиг сигнала в сторону слабых полей. Аналогичный результат получен для системы ROOH - Et₄NBr.

Выполнено молекулярное моделирование ассоциатов гидропероксида с анионом соли и молекулой воды (Рис. 1) в рамках B3LYP/6-31G(d,p) метода. показано образование более прочного ассоциата гидропероксида с анионом чем с молекулой воды.

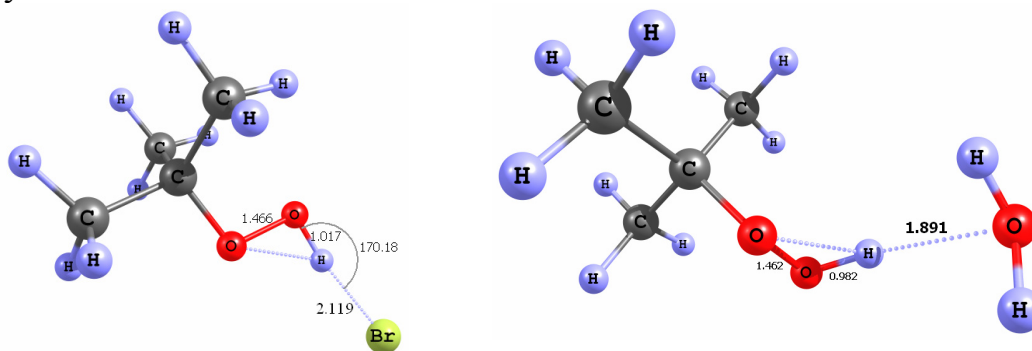


Рис. 1. Модели ассоциатов ROOH...Br⁻ и ROOH...H₂O, полученные в рамках метода B3LYP/6-31G(d,p)

СОРБЦИЯ-ДЕСОРБЦИЯ БИОЭЛЕМЕНТОВ ГИДРОГЕЛЯМИ АКРИЛОВОГО РЯДА

Годинчук Н. В., Никовская Г. Н.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины
godinchuk@mail.ru

В настоящее время большой интерес представляют сорбенты нового поколения – гидрогели на основе акриловых мономеров, благодаря высокому водопоглощению, способности сорбировать вещества органической и неорганической природы и пролонгированно выделять в окружающую среду механической прочности, биобезопасности. Важным свойством этих гидрогелей является способность многократно и обратимо изменять объем при незначительных изменениях внешних условий. Использование комплекса указанных свойств гидрогелей акрилового ряда позволяет создать материалы с регулируемой адресной доставкой полезных веществ (биоэлементов) к живым клеткам [1].

Целью данного исследования является изучение закономерностей сорбции-десорбции активных биоэлементов (на примере меди и железа в форме катионов и наноразмерных отрицательно заряженных гуминовых комплексов) сополимерными гидрогелями на основе акриловых мономеров.

Тест-объектами служили гидрогели акрилового ряда: ПААГ – гомополиакриламидный; АА-АН и АА-АК – сополимерные гели акриламида-акрилонитрила и акриламида-акриловой кислоты соответственно.

Установлено, что процессы поглощения жидкой фазы гидрогелями (набухание) и сорбции металлов наиболее быстро протекают в начальный период взаимодействия в системах гидрогели – биоэлементы, а равновесные значения обоих параметров достигаются примерно за 1-2 ч, что указывает на синхронность данных процессов. Наибольшей сорбционной емкостью обладает сополимер акриламида и акриловой кислоты – АА-АК. Этот гель имеет максимальное (по сравнению с другими изученными гидрогелевыми системами) количество легкодоступных карбоксильных групп. Методом прямого титрования было установлено, что количество карбоксильных групп в гидрогелях АА-АК, АА-АН, ПААГ соотносится как 20 : 3 : 2 соответственно. В водных растворах происходит ионизация карбоксильных групп гидрогелей, которых больше всего у сополимера на основе АА-АК. Поэтому можно ожидать максимальную сорбционную активность по отношению к соединениям биоэлементов именно у АА-АК. Для оценки сорбционного потенциала в отношении ионов металлов по сравнению с другими известными сорбентами была определена статическая обменная емкость (СОЕ) по меди из 16 мМ раствора CuCl_2 на фоне 50 мМ NaCl , которая составляет (мг/г): АА-АК -124,0; ПААГ – 94,4; АА-АН – 84,6. Полученные величины СОЕ позволяют отнести исследованные гидрогели, особенно АА-АК, к перспективным сорбентам биоэлементов. Эффективность адсорбции микроэлементов гидрогелями соответствует ряду: $\text{Fe (III)} > \text{Cu (II)} > \text{Cu-Г} \sim \text{Fe-Г}$. Изучение десорбции

соединений ионов металлов в дистиллированной воде показало, что наиболее прочно они удерживаются сополимерным гелем АА-АК. Десорбция биоэлементов из гидрогелей ПААГ и АА-АН достаточно эффективно происходит во всем диапазоне рН, в то время как гель АА-АК прочно удерживает металл-ион в области рН ниже 6. В то же время при снижении величины рН до 5,0-4,0 происходит практически полная десорбция ионов металлов из изученных гидрогелей. После десорбции биоэлементов, отделения от жидкой фазы и высушивания на воздухе гидрогели были повторно использованы для извлечения катионов меди и железа из водных растворов. При этом происходит практически полное восстановление набухаемости и сорбционной активности гидрогелей в отношении ионов металлов. Именно этот механизм десорбции микроэлементов в кислой среде используют растения для обеспечения себя питательными веществами в биодоступной форме (катионов, водорастворимых комплексов) за счет прикорневого дробного выделения органических кислот в почвенную систему.

На основе изученных акриловых гидрогелей путем их последовательной обработки питательными растворами в соответствии с агрохимической таблицей [2] были подготовлены образцы искусственной почвы и использованы для выращивания растений. Установлено, что на образцах искусственной почвы происходит ускоренное развитие и повышение урожая растений по сравнению с контролем – природной черноземной почвой.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы для создания искусственных почв.

[1] Samchenko Yu., Ulberg Z., Korotych O. *Advances in Colloid and Interface Science*. 168, 247-262 (2011).

[2] Солдатов В.С., Перышкина Н.Г., Хорошко И.Г. *Ионитные почвы*. – Минск: Наука и техника, 1978, 272 с.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ТАУТОМЕРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ФЛУОРЕСЦЕИНА В РАСТВОРАХ ГЛИКОЗИЛ- И МАЛЬТОЗИЛ- БЕТА-ЦИКЛОДЕКТРИНОВ

Гончаренко Е. И., Водолазкая Н. А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

katrin_ange@mail.ru

Циклодекстрины находят широкое применение во всевозможных реакциях, в частности, для изменения спектральных и протолитических свойств индикаторных красителей [1]. Влияние полостных молекул на положение химических равновесий характеризуется взаимодействием "гость – хозяин". Протолитические равновесия флуоресцеина, одного из наиболее популярных люминофоров, в растворах циклодекстринов изучены крайне отрывочно [1].

Нами исследовано влияние мальтозил- и гликозил- β -циклодекстринов, ЦД, (рис. 1) на ступенчатую диссоциацию флуоресцеина ($\text{H}_3\text{R}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-}$) в водном растворе. Структурная формула дианиона флуоресцеина приведена на рис. 2. Значения pK_{a1} и pK_{a2} были рассчитаны совместно с молярным коэффициентом поглощения моноаниона, используя не менее 15 растворов с различными значениями pH при 16 длинах волн с помощью компьютерной программы CLINP [2]. Зависимость молярного коэффициента поглощения флуоресцеина от pH в растворе мальтозил- β -ЦД представлена на рис. 3. Значение pK_{a0} было определено изолированно в кислой области pH.

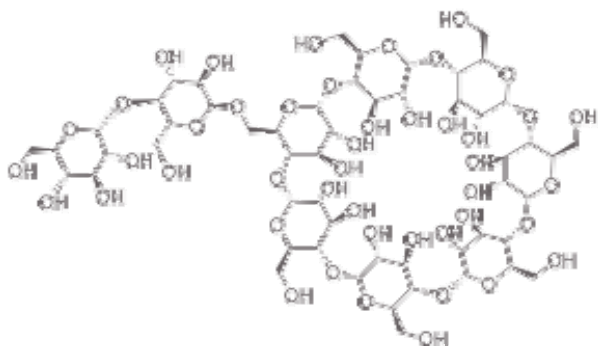


Рис. 1. Структурная формула мальтозил- β -ЦД

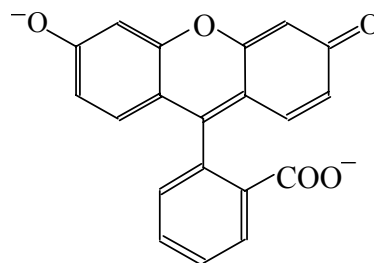


Рис. 2. Структурная формула дианиона флуоресцеина

В таблице 1 приведены значения pK_a ($\pm 0.02 \div 0.12$) и спектральные характеристики флуоресцеина в воде и с добавками различных β -ЦД при 25°C, ионная сила равна 0.05 М (буферный раствор + NaCl).

На рис. 4 изображены спектры поглощения сопряженных форм флуоресцеина в растворе гликозил- β -ЦД.

Значения $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ и величины pK_a , полученные в растворах модифицированных циклодекстринов, сопоставлены с таковыми в воде, в растворах β -ЦД и в различных организованных растворах.

Табл. 1. Значения pK_a и спектральные характеристики флуоресцеина в воде и с добавками различных β -ЦД

Среда	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	λ_{\max}^{abs} , нм ($E_{\max} \times 10^{-3}$, $M^{-1}cm^{-1}$)			
				H_3R^+	H_2R	HR^-	R^{2-}
Вода [1]	2.22	4.37	6.55	437 (54.3)	437 (13.9); 470 (4.0)	454 (32.7); 474 (33.8)	491 (88.0)
β -ЦД (8.6×10^{-3} М) [1]	1.21	5.08	6.35	439 (52.3)	445 (3.1); 475 (2.4)	455 (29.8); 475 (32.3)	491 (85.1)
Гликозил- β -ЦД (3×10^{-3} М)	0.86	4.88	6.36	438 (54.4)	440 (4.6); 480 (2.6)	455 (35.3); 470 (36.4)	491 (89.5)
Мальтозил- β -ЦД (3×10^{-3} М)	0.80	5.12	6.28	437 (56.3)	435-440 (4.0); 475 (2.1)	455 (37.0); 470 (36.8)	490 (85.0)

Связывание сопряженных форм флуоресцеина ведет к смещению таутомерных равновесий и изменению констант диссоциации по сравнению с водой.

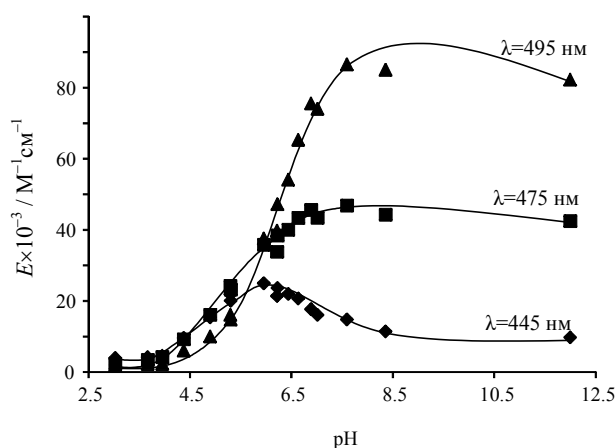


Рис. 3. Зависимость молярного коэффициента поглощения флуоресцеина от pH в растворе мальтозил- β -ЦД

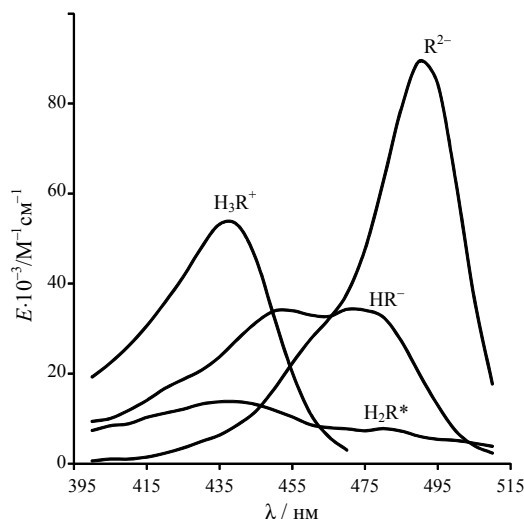


Рис. 4. Спектры поглощения флуоресцеина в растворе гликозил- β -ЦД, * значения E формы H_2R на рисунке увеличены в 3 раза для наглядности

Таутомерное равновесие нейтральной формы красителя в растворах гликозил- и мальтозил- β -циклодекстринов по сравнению с водными растворами практически полностью смещено в сторону бесцветного лактона (табл. 1, рис. 4), стабилизированного в комплексе с полостью циклодекстринов.

[1] Bogdanova L.N., Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Lebed A.V. *Carbohydrate Research*. 2010. Vol. 345. P. 1882.

[2] <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОКРИСТАЛЛОВ $n\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Re = Y, Gd, La, Sm)

Григорова А. В., Клочков В. К., Седых О. О., Малюкин Ю. В.

Институт сцинтилляционных материалов НТК "Институт
монокристаллов" НАН Украины

grigorova@isma.kharkov.ua

В настоящее время особый интерес представляют нанокристаллические люминофоры на основе широкозонных полупроводников и диэлектриков, активированных редкоземельными элементами. Исследование физико-химических и оптических свойств таких дисперсных систем имеет фундаментальное и прикладное значение в области физики, химии и биологии.

Объектами исследования в данной работе являются водные растворы нанокристаллов на основе $n\text{ReVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Re=La, Gd, Y, Sm), с различным фактором и размером от 2 до 300 нм (Рис.1).

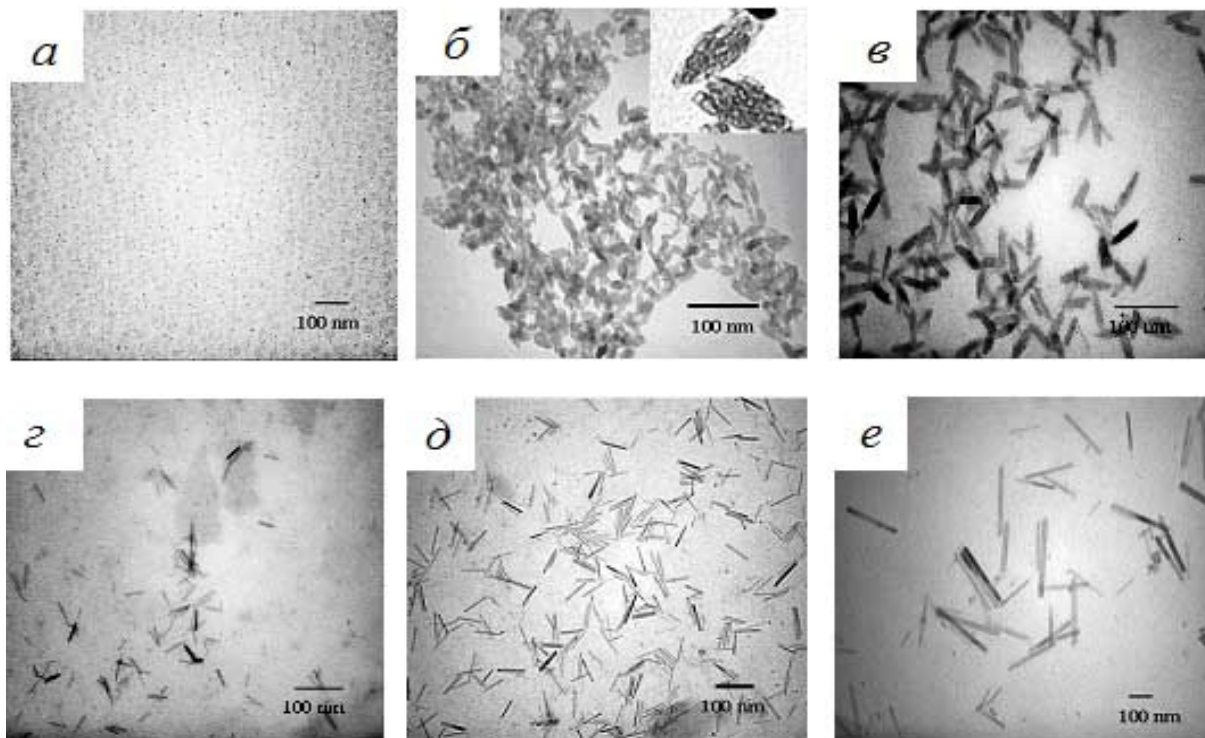


Рис.1 ПЭМ изображения нанокристаллов из водных растворов: *а* - сферической формы 2 нм ($\text{GdYVO}_4:\text{Eu}$); веретенообразной формы: *б* - 3×10 нм ($\text{GdVO}_4:\text{Eu}_{(0,1)}$), *в* - 10×50 нм ($\text{GdVO}_4:\text{Eu}_{(0,03)}$); стержнеподобной формы: *г* - 5×40 нм ($\text{SmVO}_4:\text{Eu}$); *д* - 8×80 нм ($\text{LaVO}_4:\text{Eu}$); *е* - 28×300 нм ($\text{LaVO}_4:\text{Eu}$)

В спектре поглощения коллоидных растворов наблюдается широкая полоса с максимумом в диапазоне 271 – 287 нм, характеризующая энергетический перенос с кислородных лигандов к центральному атому ванадия в VO_4^{3-} , причем при увеличении размеров наночастиц наблюдается батохромный сдвиг максимума поглощения (Рис.2а).

Известно, что в дисперсных системах, наряду с поглощением, может наблюдаться значительный эффект рассеяния и отражения света. При этом оптическая плотность может нелинейно зависеть от концентрации. Методом УФ-вид спектроскопии показано, что в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (0,01 – 0,25 г/л) наблюдается линейная зависимость светопоглощения от концентрации наночастиц в растворах в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера. Данная зависимость может быть использована для построения калибровочных графиков и определения концентраций наночастиц в растворах.

Обнаружено, что для анизодиаметрических частиц в диапазоне линейных размеров 10 – 300 нм наблюдается близкая к прямой зависимость значения $\lambda_{\text{макс}}$ от средней длины наночастиц (Рис.2б), которая может быть применена для оценки линейных размеров частиц.

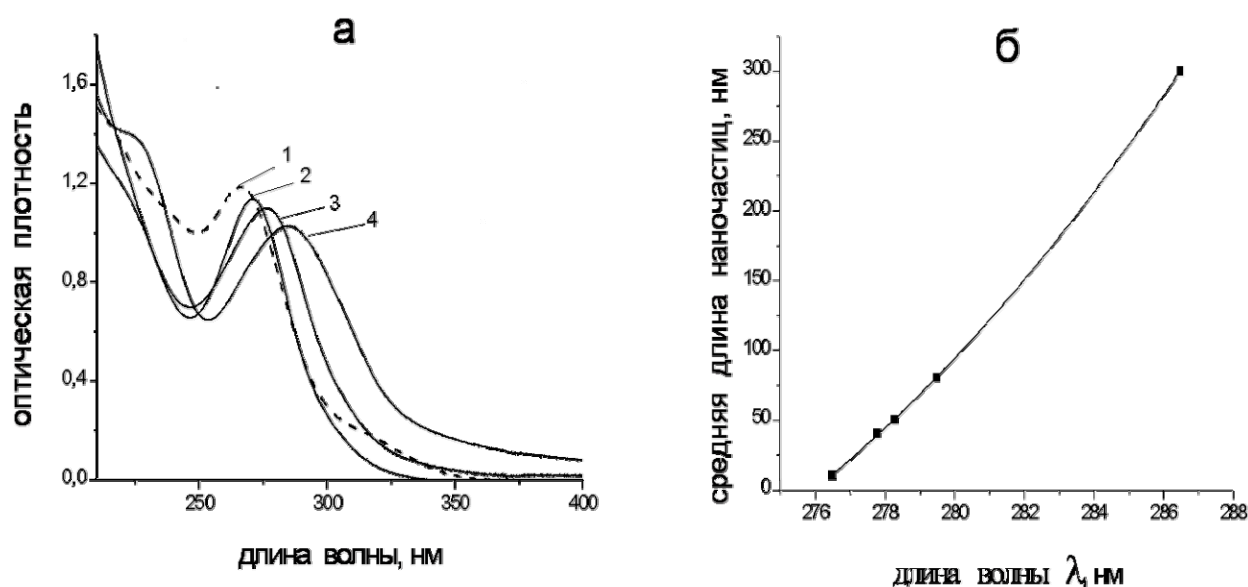


Рис.2. а - спектры поглощения: раствора Na_3VO_4 (1) и золь с наночастицами сферической (2), веретенообразной (3) и стержнеподобной (4) формы;
 б - зависимость $\lambda_{\text{макс}}$ поглощения от средней длины наночастицы

Путем линейного регрессионного анализа зависимости $A=f(C)$ рассчитаны коэффициенты экстинкции рассматриваемых коллоидных систем. Обнаружено, что значения коэффициентов молярной экстинкции уменьшаются с увеличением размера наночастиц, что, вероятно, связано с возрастанием вклада рассеяния.

ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Стрельцова Е. А., Гросул А. А.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
A-Grosul-11@yandex.ua

В связи с тем, что неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ), имея ряд преимуществ перед другими классами ПАВ, широко используются в разных областях промышленности, актуальным является их извлечение из сточных вод. Флотация принадлежит к числу наиболее перспективных и достаточно эффективных методов очистки от ПАВ.

Настоящая работа посвящена выяснению возможности применения реагентов различной природы для интенсификации флотационного извлечения НПАВ.

Объектами исследования служили НПАВ - Твин-21, ОС-20, ОП-7, в качестве реагентов использовали высокомолекулярное ПАВ (ВПАВ) полиэтиленгликоль (ПЭГ) и неорганические соли - гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$. Исследования показали, что введение ПЭГ в растворы НПАВ увеличивает их степень флотационного извлечения на 15-25 % при расходе 1 мг ПЭГ на 1 мг НПАВ. Синергизм поверхностного натяжения для растворов Твина-21, содержащих ПЭГ указывает на увеличение числа адсорбирующихся на межфазной поверхности молекул Твина-21 по сравнению с раствором чистого ПАВ и образование смешанных адсорбционных слоев на границе раздела фаз раствор ПАВ – воздух. Поверхностная активность увеличивается (на 8-10 %), возрастает и величина адсорбции.

Добавки осадителей $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ повышают степень флотационного извлечения как индивидуального – Твин-21, так и технических НПАВ – ОС-20 и ОП-7. Кривые, показывающие влияние расхода осадителя на степень флотационного извлечения Твина-21 коррелируют с кривыми зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора.

Установлено, что введение в водные растворы НПАВ небольших количеств ПЭГ и гексацианоферратов (II, III) калия (0,5 - 1 мг реагентов на 1 мг ПАВ) интенсифицирует процесс их флотационного извлечения. Отображено влияние ПЭГ на физико - и коллоидно-химические свойства НПАВ, что позволяет предсказывать и контролировать флотационную активность в системах НПАВ-ВПАВ. Полученные результаты по растворимости продуктов взаимодействия НПАВ с гексацианоферратами (II, III) калия свидетельствуют о целесообразности использования данных реагентов как осадителей НПАВ.

ВЫБОР ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ЖИРО-МАГНЕТИТОВЫХ СУСПЕНЗИЙ

Гурская И. А., Денисова А. Ю., Цихановская И. В., Скородумова О. Б.

Украинская инженерно-педагогическая академия

19nastyfa4ka19@mail.ru

В последнее время в зарубежной технической литературе появились первые результаты изучения магнетита и его использования в качестве компонента комплексных пищевых и диетических добавок для снижения железодефицита у человека.

Разработка пищевых жиरो-магнетитовых суспензий представляет практический и теоретический интерес, поскольку использование магнетита в качестве магнитного наполнителя, в частности жиरो-магнетитовых суспензий мало описано в литературе.

Целью является подбор стабилизатора (поверхностно-активного вещества) для получения стойкой суспензии. Для стабилизации жиров и масел используются ПАВ: моно-, ди-, триацилглицеролы.

Пищевые животные жиры — источники энергии, биологически активных веществ, и, прежде всего, полиненасыщенных жирных кислот и жирорастворимых витаминов, но при этом они относительно быстро портятся и происходит процесс прогоркания, изменение цвета, повышение кислотности и осаливание.

Для получения жиरो-магнетитовой суспензии использовались компоненты в составе свиного жира, стабилизатора моноацилглицерола Dimodan HP с массовой долей от массы жира 0,2%, 0,45% и 0,7%, магнетитового порошка с массовой долей от массы жира 0,06%, 0,05%, 0,04%.

Предложенная технология получения жиरो-магнетитовой суспензии состоит из двух основных стадий:

1. синтез мелкодисперсного магнетита
2. стабилизация магнетита в жире

Многоразовое промывание магнетита с целью удаления ионов, которые препятствуют адсорбции молекул стабилизатора - моноацилглицерол Dimodan HP; и соосаждение влажного магнетита рас твором ПАВ и жира, эти условия являются оптимальными для перевода магнетита из водной среды в жировую и способствуют наиболее полному обвалакиванию поверхности частиц слоем ПАВ. В результате получают густую массу, которая легко отделяется от воды. Полученная масса – концентрат биомагнитной жидкости с намагниченным насыщением около 200 кА/м. Разбавление полученной массы дисперсной средой (своинной жир) позволяет получить собственную биомагнитную жидкость (суспензию).

Проведенные исследования показали возможность получения устойчивой суспензии при использовании ПАВ моноацилглицерол Dimodan HP в качестве стабилизатора.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИ-АМИННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И СИЛОКСАНОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО *IN SITU*

Гуртовой Д. В., Михальчук В. М.
Донецкий национальный университет
gurtovoj@gmail.com

Получение композиционных материалов путём золь-гель синтеза является популярным направлением в течении последних десятилетий. Это обусловлено широким спектром возможностей использования такого рода композитов. Органо-неорганические системы на основе эпокси-аминной матрицы и полисилоксановых частиц (ПСЧ), полученных *in situ*, активно применяются на сегодняшний день в качестве антикоррозионных покрытий для самолётов, как всевозможные клеи холодного отверждения разного назначения, и т.д.

Целью данной работы являлось изучение влияния наполнителя на термические свойства исходной органической компоненты, которую получали на основе разных аминных отвердителей и одной эпоксидной смолы. Отвердителями выступали поли(оксипропилен)триамин Jeffamine T403 (ПОПТА) и цианэтилированный диэтилентриамин марки А (УП-0633М). В качестве эпоксидной составляющей использовали смолу EPONEX 1510. Соотношение эпоксид : амин составляло 1:1. Наполнитель формировали *in situ* из тетраэтоксисилана путём гидролитической поликонденсации в среде ацетона под действием раствора азотной кислоты. Образцы получали в виде тонких пленок толщиной 200 мкм. Концентрация кремнезема находилась в диапазоне от 0 до 6 масс.% (по отношению к массе смолы) в случае T403, и 0-4,5 масс.% для УП 0633М.

Используя дериватографический метод анализа была исследована термическая устойчивость полимеров и композитов. Основываясь на полученных данных можно сказать, что образцы, полученные с использованием ПОПТА, имеют сниженные значения параметров термостабильности: температуры 5%-ти и 10%-ой потерь массы, температура самой быстрой стадии деструкции (T_5 , T_{10} , T_{\max} соответственно), - относительно ненаполненной матрицы. Максимально близкие значения этих параметров к показателям исходного полимера были получены у гибридов с наполнением 1 и 3 масс.% ПСЧ. Данные, полученные термомеханическим методом (ТМА), а именно молекулярная масса межузлового сегмента (M_C), дают возможность объяснить такое поведение образцов при нагревании: при этих концентрациях густота сшивки максимальная.

Полимер и композиты, полученные с использованием УП-0633М в качестве отвердителя, также подвергались анализу данными методами. Наиболее существенному влиянию подвергаются T_5 и T_{\max} , заметно снижаясь после введения 4,5 масс.% SiO_2 . Частично это может быть объяснено постепенным увеличением густоты сшивки (по данным ТМА) при

возрастающем количестве ПСЧ, что также проявляется в постепенном сглаживании пика в области 150-230°C, который можно отнести к деструкции полимерной матрицы на концевых группах (Рис.1.).

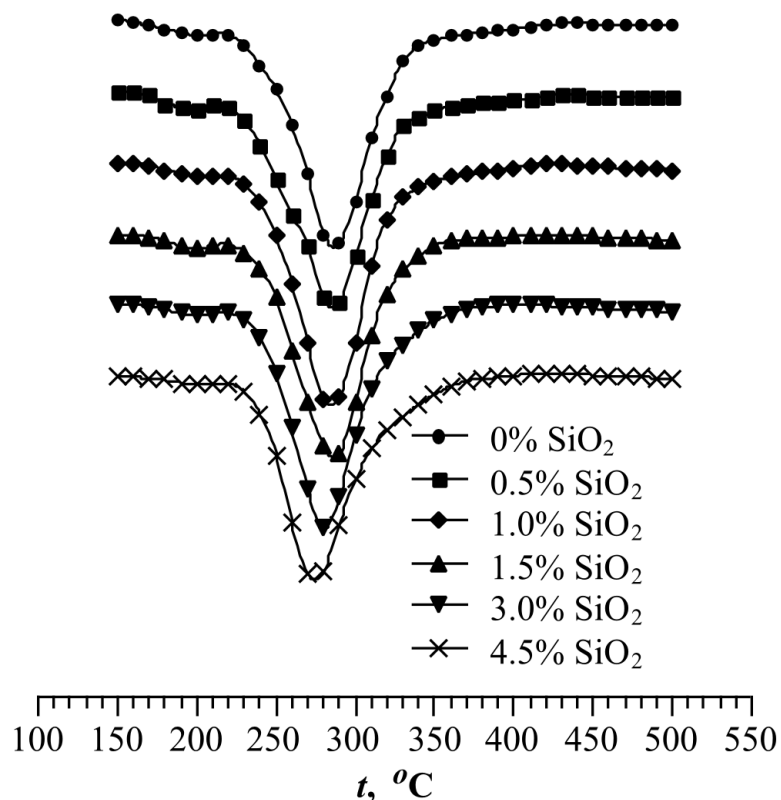


Рис. 1. ДТГ-кривые образцов на основе EPONEX 1510, УП-0633М и ПСЧ (скорость нагрева 10°C·мин⁻¹).

Таким образом было установлено, что введение ПСЧ в небольших количествах (1-3 масс.%) положительно сказывается на термической устойчивости композитов.

ОДЕРЖАННЯ рН-ЧУТЛИВИХ АЛЬГІНАТ-КАРРАГІНАНОВИХ МІКРОКАПСУЛ ДЛЯ КОНТРОЛЬОВАНОГО ВИВІЛЬНЕННЯ ПЕПТИДІВ

Давідовіч І. С., Венгель К. Г., Антонюк Н. Г., Бурбан А. Ф.
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
i_kolesnik@yahoo.com

Ліки пептидної природи набувають важливої ролі як терапевтичні засоби в результаті одержання більш докладної інформації про їх роль в патофізіології та за рахунок швидкого прогресу у галузі фармацевтики та біотехнології. Більшість таких ліків випускаються у вигляді розчинів або суспензій і доставляються інвазивними шляхами через їх погану біодоступність при прийомі всередину. Однак, оральний шлях буде кращим за парентеральне введення, так як він більш зручний для самостійного використання, неінвазивний та доброзичливий. Системи специфічної доставки пептидів у кишечник є ідеальними системами через те, що їх вміст у першу чергу вивільняється у цільовому місці незалежно від фізіології пацієнта. У той же час білки та активатори їх поглинання залишаються досить довго у місці оптимальної адсорбції, щоб у кінцевому варіанті досягти максимальної терапевтичної корисності та не нанести шкоди організму.

Розроблено мікрокапсули на основі суміші натрій альгінату та к-каррагінану з метою дослідження впливу полімерної композиції на кінетику вивільнення лікарських засобів.

Досліджено набрякання гідрогелів з різним співвідношенням полімерів при різних значеннях рН середовища. Встановлено, що для співвідношення альгінат-каррагінан 3:1 втрачається рН-чутливість. Найкраще вона виражена для суміші 1:3. При збільшенні вмісту каррагінану у суміші зростає молекулярна маса між вузлами зшивки, а густина зшивки відповідно зменшується. Середній діаметр мікрокапсул зростає з підвищенням вмісту каррагінану через збільшення в'язкості суміші полімерів.

Досліджено кінетику вивільнення модельного пептидного лікарського засобу БСА при рН середовища шлунку та кишечника. При рН 1,2 зі збільшенням вмісту каррагінану у полімерній матриці ступінь вивільнення білку зменшується через сильні взаємодії між позитивно зарядженим білком та негативно зарядженими сульфогрупами. При рН середовища шлунку спостерігається втрата білку до 20%, що повністю відповідає вимогам щодо систем контрольованої доставки лікарських засобів до кишечника. При рН 6.8 ступінь вивільнення білку зростає, що характерно для матриць на основі альгінату. Максимальний ступінь вивільнення при рН середовища кишечника характерний для співвідношення 1:1. Для усіх альгінат-каррагінанових матриць спостерігається пролонговане вивільнення БСА. Це дає змогу обирати певні суміші відповідно до потреб фармакокінетики.

ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МІДІ

*Даниленко Г. О., Сахненко М. Д., Ільїнський О. І.,
Лябук С. І., Богоявленська О. В.*

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
samara@kpi.kharkov.ua

Особливий інтерес до композиційних матеріалів і покриттів з'явився в останні десятиліття у зв'язку з різким зростанням вимог до рівня експлуатаційних властивостей матеріалів, які працюють в умовах агресивних середовищ, тертя й зношування. У зв'язку із цим розробка ефективних і економічних способів одержання композиційних електрохімічних покриттів (КЭП), вивчення процесів електроосадження, а також дослідження впливу мікроструктури на властивості електролітичних покриттів є однією з актуальних проблем сучасної електрометалургії водних розчинів і металознавства. Метою роботи є створення нових композиційних електрохімічних покриттів на основі міді з підвищеними експлуатаційними характеристиками і дослідження їх механічних властивостей.

Композитні плівки на основі міді отримано методом гальванопластики на зразках з полірованої нержавіючої сталі в гальваностатичному режимі у сульфатному електроліті за присутності ультрадисперсних часток Al_2O_3 варійованої концентрації. Попередньо проводили подрібнення частинок твердої фази за допомогою диспергатора УЗД 22/44 на частоті 22 кГц. Час обробки склав 15 хвилин. Для дослідження впливу концентрації твердої фази на механічні властивості композитних плівок мідь-оксид алюмінію використовували електроліти з концентрацією твердої фази 5 - 200 г/л.

Визначено, що використання диспергатора сприяє зменшенню середнього розміру зерна та частинок твердої фази і значно підвищує значення критеріїв, за якими оцінювали механічні властивості синтезованих плівок: мікротвердість, межа тягучості, межа міцності, релаксація напруг в порівнянні з такими ж показниками для електролітичної мідної фольги еквівалентної товщини (рис.1).

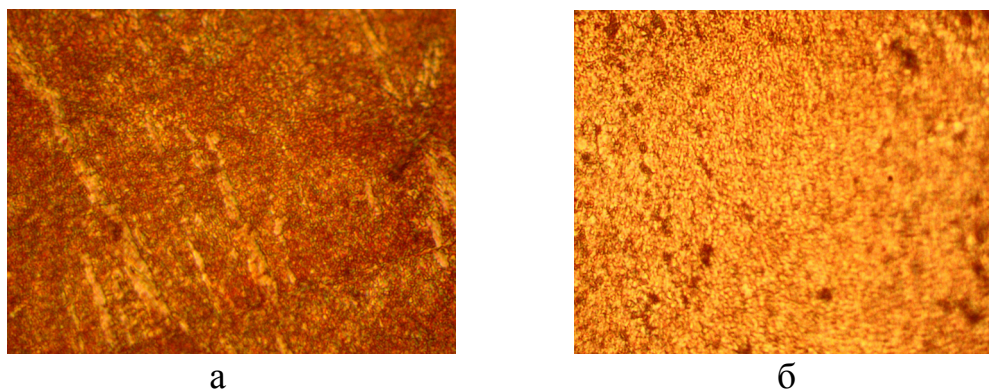


Рис. 1 Фотографії поверхні синтезованих плівок мідь-оксид алюмінію з електроліту з вмістом твердої фази 100 г/л, отримані з використанням мікроскопу МИМ-7 при збільшенні у 2000 разів: а – без попередньої обробки на диспергаторі, б – з попередньою обробкою на диспергаторі 15 хвилин

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Деркач Д. А., Христенко И. В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
dashaderka4@yandex.ru

Традиционная система оценки полярности среды основывается на сольватохромных сдвигах бетаиновых индикаторов в различных растворителях. Обращает на себя внимание, однако, тот факт, что сольватохромные эффекты бетаинов представляют собой сумму специфических и неспецифических влияний. В связи с этим, было бы интересно найти альтернативный подход к проблеме полярности, с тем, чтобы разграничить вклады взаимодействий. Для этой цели в качестве индикатора нами предложено использовать ароматический углеводород - калицен. Калицен представляет собой сопряженную ненасыщенную молекулу с большим дипольным моментом, который соответствует переносу электрона на расстояние 1.4 Å.

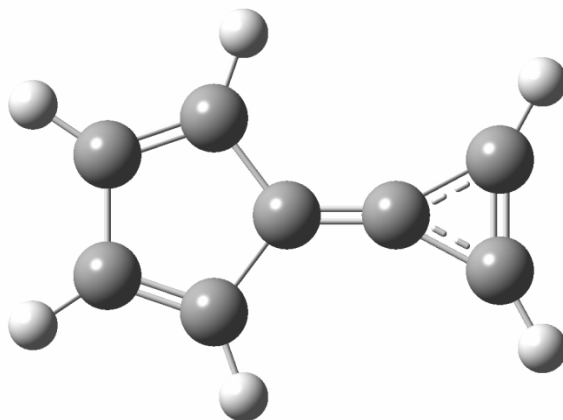


Рис. 1. Молекула калицена

ассмотрено влияние полярности среды на параметры структуры и энергетические характеристики молекулы калицена.

Опираясь на рассчитанные данные, о разности энергии электронного возбуждения при переходе от вакуума к различным растворителям для молекулы калицена (ΔE), и параметрами структуры и полярности растворителей, были построены модели для различных выборок растворителей. Показано, что калицен, не смотря на чисто углеводородную природу, обладает значительными сольватохромными сдвигами.

Заслуживают внимание уравнения, связывающие энергию электронного перехода с молекулярными дескрипторами растворителей, с показателем преломления и диэлектрической проницаемостью. На рисунке 2 приведена зависимость между параметром P ($P=(n^2-1)(n^2+2)$, где n – показатель преломления) и ΔE .

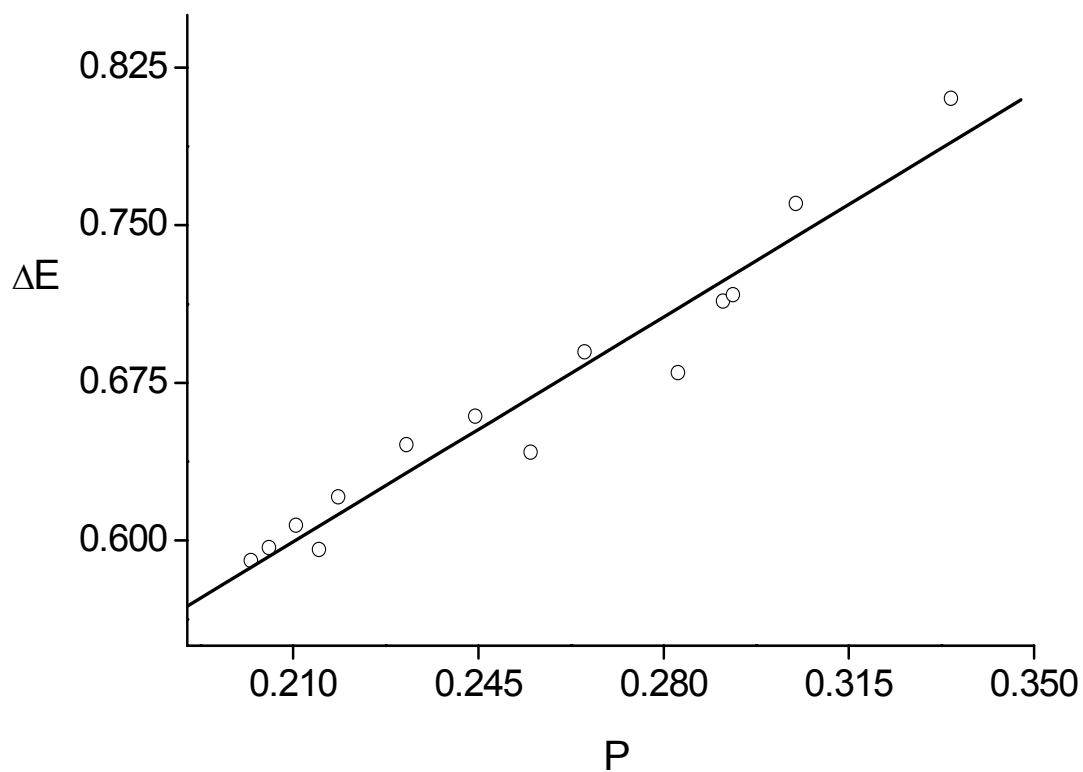


Рис.2 Зависимость энергии электронного переноса молекулы калицена от параметра поляризуемости растворителей P ($\Delta E = 0.28 + 1.53 \cdot P$, $R^2 = 0.947$, стандартное отклонение 0.02)

ПОЛІГЛЮКАНУРЕТАНИ НА ОСНОВІ МАНОЗИ ТА БЛОКОВАНОГО ПОЛІЗОЦІАНАТУ

Губіна А. В.¹, Діденко К. С.², Козак Н. В.¹

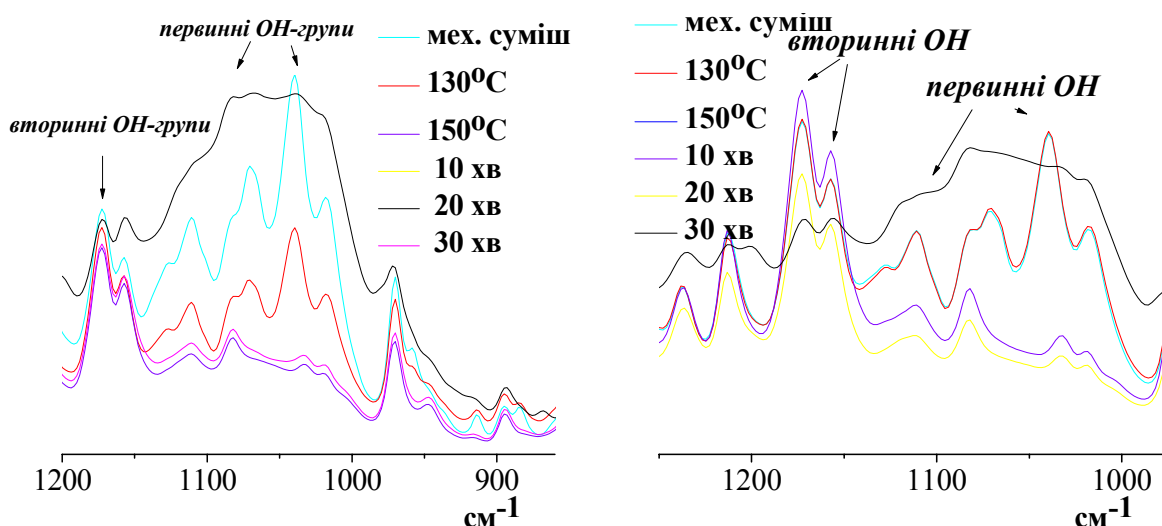
¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАНУ

² Національний університет «Києво-Могилянська академія»

katherina2008@ukr.net

Синтезовано поліглюкануретанові (ПГУ) сітки з 20, 40, 60, 80 та 100% заміщенням гідроксильних груп манози (ПГУ-20, ПГУ-40, ПГУ-60, ПГУ-80, ПГУ-100, відповідно) взаємодією первинних та вторинних гідроксильних груп моносахариду з ізоціанатними групами, які утворюються при термічній дисоціації блокованого поліізоціанату. Взаємодію проводили нагріванням попередньо гомогенізованої суміші порошкоподібних реагентів. Особливості проходження реакції контролювали методом відбирання проби з використанням ІЧ-спектроскопії в наступних контрольних точках: вихідна реакційна суміш (1), реакційна суміш при досягненні 130°C (2), при досягненні 150°C (3), після взаємодії при 150°C протягом 10 хв. (4), 20 хв. (5) та 30 хв. (6).

В ІЧ-спектрах ПГУ-20 (рис. 1) в області 1200 – 1000 см⁻¹, на відміну від ПГУ-40 зменшується тільки інтенсивність смуг, які відповідають первинним гідроксильним групам, в той час як вторинні гідроксильні групи залишаються незмінними. Оскільки частка первинних ОН-груп становить ≈ 20% всіх гідроксильних груп манози, то вказані відмінності у ІЧ-спектрах можуть свідчити про участь у реакції як первинних, так і вторинних ОН-груп сахариду при збільшенні кількості ПЦ у системі.



ІЧ-спектри ПГУ-20 (а) та ПГУ-40 (б) в контрольних точках

Згідно одержаних даних при взаємодії манози з блокованим ПЦ на перших стадіях процес деблокування ПЦ переважає над реакцією уретаноутворення. Причому, утворення уретанових зв'язків відбувається в першу чергу за рахунок взаємодії вивільнених при деблокуванні ПЦ ізоціанатних груп з первинними групами манози.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Жорник А. А., Красноперова А. П., Юхно Г. Д.

Харьковский Национальный Университ имени В. Н. Каразина
НИИ химии при Харьковском Национальном Университете

имени В. Н. Каразина

alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua

Экстракционные методы широко используются в промышленности ядерных материалов, в гидрометаллургии, технологии редких металлов и получении особо чистых веществ. Однако, несмотря на это, им присущ ряд недостатков, основной из которых - применение пожароопасных и токсичных органических растворителей, поэтому все большее распространение при создании экстракционных систем находят принципы «зеленой химии», требующие исключения токсичных компонентов из процесса. Согласно принципам «зеленой химии» существенное значение имеет выбор растворителя. Растворитель должен быть относительно нетоксичным и безвредным, не горючим и не вызывающим коррозии. Он должен быть удерживаем, то есть не выделяться в окружающую среду.

В настоящее время интенсивно разрабатывается новый метод экстракции радионуклидов в системах с двумя несмешивающимися водными фазами («зеленая экстракция»). Гетерогенность достигается благодаря тому, что в систему вводится водорастворимый полимер (наиболее часто используются полиэтиленгликоли - ПЭГ различных молекулярных масс) и неорганическая соль – фазообразователь. В результате система расслаивается на две водные несмешивающиеся фазы. Верхний слой содержит насыщенный водный раствор полимера, выполняющего функцию органической фазы в традиционной экстракции, а нижний слой насыщен солью – фазообразователем.

Эти жидкость - жидкостные экстракционные системы обладают целым рядом уникальных преимуществ перед традиционными: ПЭГи сравнительно недороги; коммерчески выгодны; легко разлагаются биологическими микроорганизмами; при формировании экстракционной системы не требуется добавления органического растворителя; в качестве экстрагентов могут быть использованы неорганические анионы; в двухфазных водных системах при экстракции уменьшается эффект дегидратации экстрагируемого вещества.

В настоящей работе исследованы фазовые равновесия в системах полиэтиленгликоль – аммония сульфат – вода с целью разработки новых экстракционных систем для выделения радионуклидов из жидких сред.

В работе были использованы полиэтиленгликоли со средними молекулярными массами 3000, 4000 и 6000 и сульфат аммония в качестве соли – высаливателя.

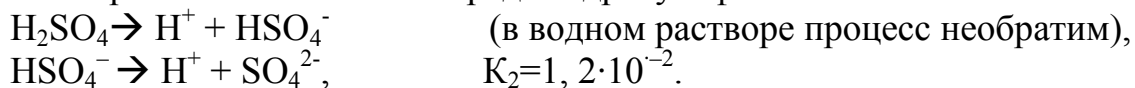
Количественной характеристикой фазообразования являются фазовые диаграммы, которые были построены на основании экспериментальных данных турбидиметрического титрования водных растворов ПЭГ растворами сульфата

аммония. Разделение фаз происходит лишь в том случае, если концентрация полимера и соли превышают определенную критическую величину, в то время как другие смеси, соответствующие более низким концентрациям, дают гомогенный раствор.

Анализ фазовых диаграмм показал, что с увеличением молекулярной массы гликоля область гетерогенности расширяется, т.е. чем выше молекулярная масса полимера, тем ниже его концентрация, требуемая для получения гетерогенной системы и, чем больше различие в молекулярных массах двух смешиваемых веществ, тем более ассиметричной становится бинодаль.

Это указывает на то, в данных системах фазовое разделение происходит вследствие образования в растворе двух несмешиваемых структур – гидратированных молекул полимера и анионов соли. При одном и том же количестве молекул, более длинная полимерная цепь гидратирована большим числом молекул воды, чем полимер с меньшим значением молекулярной массы. В результате в растворе становится меньше молекул свободного растворителя, разделяющих между собой эти несмешиваемые структуры, что и приводит к более раннему фазовому разделению. По всей видимости этот эффект должен проявляться тем отчетливей, чем выше концентрация обоих компонентов, что и наблюдается при сравнении соответствующих диаграмм.

Важным фактором, влияющим на фазовое разделения в системах является кислотность растворов. С этой целью были изучены фазовые равновесия в системах ПЭГ-3000 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O , ПЭГ-4000 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O и ПЭГ-6000 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O при различных концентрациях серной кислоты. Это вероятно связано с образованием в кислой среде гидросульфат-ионов:



Гидросульфат-ион является менее эффективным высаливателем, чем сульфат-ион.

С ростом температуры область гетерогенности расширяется. Расширение области гетерогенности при повышении температуры обусловлено энтропийным фактором – свойствами растворов полимеров (атермическим эффектом и структурной перестройкой системы).

Таким образом системы ПЭГ– неорганическая соль могут рассматриваться как нетоксичные, невоспламеняющиеся и нелетучие экстракционные системы, безопасные для окружающей среды и отвечающие принципам «зеленой химии».

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЙОННІ РІВНОВАГИ ФЛУОРЕСЦЕЇНУ ПРИ ЙОННІЙ СИЛІ 0.02 М

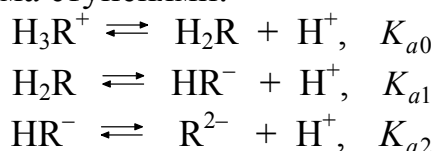
Загорулько О. С., Чейнеш Т. О.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
zagorulkoelena@yandex.ru

Сьогодні флуоресцеїн і його похідні належать до числа найбільш широко застосованих в різноманітних областях хімії та суміжних з нею наук. Зокрема, цей барвник часто використовують для дослідження живих організмів як флуоресцентний зонд, саме тому є важливим вивчення властивостей флуоресцеїнових барвників за умов, близьких до оптимального стану живих клітин організмів.

Для дослідження впливу сольового складу розчину на параметри кислотно-основних рівноваг флуоресцеїну були визначені константи дисоціації і розраховані спектри індивідуальних іонних форм барвника при 25 та 37 °С при йонній силі 0.02 М.

Більшість флуоресцеїнів, якщо не розглядати екстремально кислі і лужні розчини, дисоціює за трьома ступеннями:



Іонну силу в досліджуваних системах створювали за допомогою NaCl, враховуючи дисоціацію компонентів буферних розчинів. Для знаходження констант дисоціації флуоресцеїну визначали оптичне поглинання близько 20 розчинів в діапазоні рН 1.4 – 7.0 методом спектрофотометрії. рН середовища контролювали потенціометрично, при цьому враховуючи залежність рН стандартних буферних розчинів від температури [1].

Значення pK_a розраховували при постійних концентраціях флуоресцеїну та довжинах поглинаючого шару зі застосуванням комп'ютерної програми CLINP [2]. При цьому обирали кілька найбільш інформативних довжин хвиль (λ) в інтервалі 415 – 520 нм. Для розрахунку спектрів форм H_2R і HR^- застосовували матричний МНК у всьому діапазоні довжин хвиль.

Отримані значення констант дисоціації флуоресцеїну представлені в табл.1., з якої можна зробити висновок про відсутність істотного впливу на кислотно-основні рівноваги при низькій іонній силі.

Табл.1. Кислотно-основні характеристики флуоресцеїну при $I = 0.02$ (NaCl + буферний розчин) при різних температурах

Температура, °С	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}
25	2.12±0.01	4.33±0.04	6.69±0.02
37	2.10±0.01	4.15±0.04	6.69±0.02

На рисунку зображені спектри індивідуальних форм флуоресцеїну. Товстими лініями позначені експериментально отримані спектри, а тонкими розраховані, виходячи з відомих значень pK_a .

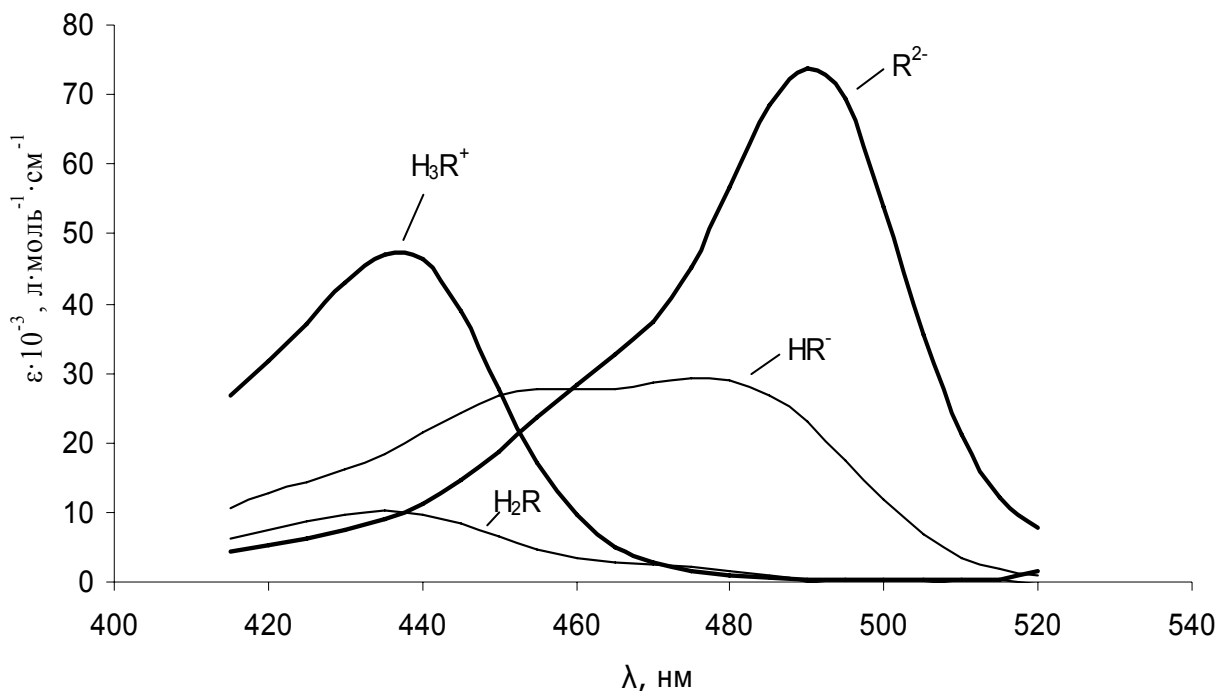


Рис.1. Спектри поглинання індивідуальних форм флуоресцеїну при 37 °С та $I = 0.02 \text{ M}$ (NaCl + буферний розчин)

Як видно із даних спектрів, моноаніон флуоресцеїну представлений в вигляді переважно хіноїдного таутомера, а в складі нейтральної форми з'являється безбарвний лактон.

[1] Научное наследие Н. А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии (под. ред. В. И. Лебеда, Н.О. Мчедлова-Петросяна, Ю.В. Холина). – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2007. – 675 с.

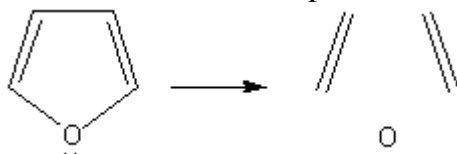
[2] <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.

НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ СОПРЯЖЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Захаров А. Б.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
anton.b.zakharov@univer.kharkov.ua

Ранее, в наших работах [1-3] был предложен метод расчета оптических и нелинейно-оптических характеристик π -сопряженных цепочек углеводородных олигомеров. Идея метода заключается в использовании набора молекулярных орбиталей этилена, в качестве одноэлектронного базисного набора молекулы (*covalent unbonded ethylene, cue*). Реализация стандартной теории связанных кластеров (coupled cluster singles and doubles, CCSD) с использованием базиса cue (cue-CCSD) позволила описать значительную долю корреляционных эффектов π -сопряженных полимеров не включающих гетероатомов. В настоящем сообщении описывается обобщение развиваемого подхода к расчету олигомеров содержащих π -электронные центры (O,N,S) дающие в систему сопряжения два электрона. Согласно развиваемому подходу каждый гетероатом описывается как одна орбиталь, несущая электронную пару. Таким образом, молекула фурана, в нулевом приближении, описывается как две молекулы этилена и атом кислорода с неподеленной парой.



В расчетах олигомеров нами использована т.н. «жесткая» система полуэмпирических параметров, задающая модельный π -электронный гамильтониан ППП (Паризера-Парра-Попла). В качестве параметров выступают энергии ионизации отдельных атомов системы, резонансные интегралы и кулоновских интегралы отталкивания на одном центре ($\Gamma_{\mu\mu}$). Зависимость двухцентровых кулоновских интегралов $\Gamma_{\mu\nu}$ от расстояния вычисляется по формуле Матага-Нишимото:

$$\Gamma_{\mu\nu} = \frac{\Gamma_{\mu\mu}}{1 + \Gamma_{\mu\mu} r_{\mu\nu}}$$

где $r_{\mu\nu}$ – расстояние между соответствующими центрами.

Проведенные тестовые расчеты поляризуемостей (α) и вторых гиперполяризуемостей (γ) полифуранов (рис. 1) в CUE базисе продемонстрировали высокую точность расчета на ряду с незначительностью вычислительных затрат. Сопоставления данных для коротких полифуранов, полученных в различных квантовохимических моделях приведены в таблице 1.

Исходя из полученных результатов, можно отметить, что CUE базис применим к расчетам оптических свойств гетероциклических соединений, и для его использования не требуется серьезных изменений в алгоритме программы.

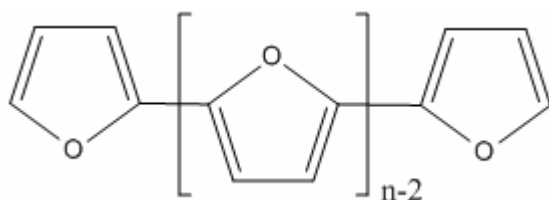


Рис. 1. Структура полифуранов.

Табл. 1. Рассчитанные средние значения (гипер)поляризуемостей полифуранов (а.е.)

n	α	$\gamma \cdot 10^{-3}$	α	$\gamma \cdot 10^{-3}$	α	$\gamma \cdot 10^{-3}$
	HF		MP2		cue-CCSD	
1	17.32	1.6	16.48	2.1	15.20	2.9
2	47.39	39.4	43.33	42.2	39.37	41.0
3	82.97	161.7	74.02	155.3	66.23	125.1
	CCSD		u-CCSD		FCI	
1	15.33	2.9	15.37	3.2	15.35	2.9
2	38.77	33.8	39.13	35.2	39.22	35.6
3	64.74	105.8	65.72	115.0	—	—

Так же стоит отметить, что идея CUE в применении к системам, содержащим гетероатомы с неподеленными электронными парами, которые включаются в сопряжение, остается наглядной в интерпретации волновой функции метода CCSD.

Предельные значения удельных (на электрон) поляризуемости и гиперполяризуемости для полифуранов ($\langle \alpha^\infty \rangle / N = 5.65 \text{ а.е.}$, $\langle \gamma^\infty \rangle / N = 2.59 \cdot 10^4 \text{ а.е.}$) оказываются значительно меньше соответствующих значений для изученных ранее полиенов ($\langle \alpha^\infty \rangle / N = 13.80 \text{ а.е.}$, $\langle \gamma^\infty \rangle / N = 1.98 \cdot 10^5 \text{ а.е.}$), полиаценов ($\langle \alpha^\infty \rangle / N = 10.53 \text{ а.е.}$, $\langle \gamma^\infty \rangle / N = 7.36 \cdot 10^4 \text{ а.е.}$) и полиинов ($\langle \alpha^\infty \rangle / N = 12.51 \text{ а.е.}$, $\langle \gamma^\infty \rangle / N = 2.15 \cdot 10^5 \text{ а.е.}$).

[1] Zakharov A. B. Electron correlations and π -electron response properties for large conjugated systems / A. B. Zakharov, V. V. Ivanov, A. V. Luzanov // Вісник Черкаського університету. – 2010 – вип. 175 – С. 116-119.

[2] Захаров А. Б. Простой орбитальный базис для π -электронных расчетов поляризуемостей и гиперполяризуемостей сопряженных систем / А. Б. Захаров, В. В. Иванов // Журнал структурной химии. – 2011. – №4. – т. 52 – С. 665-671.

[3] Захаров А.Б. Тестовые расчеты поляризуемостей и гиперполяризуемостей в локальной π -электронной теории связанных кластеров / А.Б. Захаров, В.В. Иванов // Вестник харьковского национального университета, 2011, №976, Химия, Выпуск 20(43), – С. 9-16.

ВЛИЯНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БИОКОЛЛОИДОВ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПРИРОДНОЙ КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ ИЛОВОГО ОСАДКА ПОСЛЕ БИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Калиниченко К. В., Никовская Г. Н.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины
Kirka_@bigmir.net

При повсеместно распространенной биохимической очистке бытовых сточных вод во всем мире ежегодно образуются миллионы тонн загрязненных тяжелыми металлами (ТМ) иловых отходов, хранение и утилизация которых является актуальной эколого-химической проблемой. Наиболее рациональным подходом к ее решению – использование их в качестве сельскохозяйственного удобрения после удаления ТМ. Иловые отходы представляют собой сложную гетеродисперсную стабилизированную высокомолекулярными соединениями высококонцентрированную (2,5%) систему типа золь, основными компонентами которой являются биологические клетки, их метаболиты, продукты трансформации органических и минеральных загрязнений, соединения тяжелых металлов.

В пуле тяжелых металлов, загрязняющих иловые осадки, преобладают соединения Fe (8 мг/г); концентрация прочих металлов (Mn, Cu, Cr и т.д.) не превышает 0,7 мг/г [1]. Нами показана [1] возможность удаления до 80 % металлов из илового золя в результате выщелачивания при соотношении Т : Ж = 1 : 10 – химического (титрование 0,1 М раствором HCl до pH 2,5 – 3,0) либо биологического (активизация жизнедеятельности гетеротрофных или хемотрофных микроорганизмов путем введения глюкозы или серы соответственно). При биовыщелачивании ТМ происходит размножение микроорганизмов, снижение величины pH от нейтрального до 3,5 – 4,0 при гетеротрофном метаболизме (ГТМ), до 2,5 – 3,0 при хемотрофном метаболизме (ХТМ), образование биологически активных веществ, органических или минеральных кислот, экзополисахаридов (ЭПС), способных образовывать прочные комплексы с тяжелыми металлами и переводить их в жидкую фазу [2].

Целью данного исследования было изучение гидрофобности, ζ -потенциала биокolloидов, устойчивости илового золя – исходного, а также после химического (ХВ) и биологического (в условиях ГТМ и ХТМ) выщелачивания тяжелых металлов.

Устойчивость илового золя оценивали по скорости осветления жидкости в цилиндре, гидрофобность биокolloидов – методом контактного угла смачивания (θ), ζ -потенциал – методом электроосмоса, концентрацию ЭПС – антроновым методом.

Установлено, что исходный иловый золь с pH₀ 6,8 – 7,2 содержит до 5 г/л экзополисахаридов с флокулирующей активностью. Столь высокая концентрация ЭПС обусловила его высокую устойчивость, сохраняющуюся в

течение года. Однако при разведении дистиллированной водой происходит его дестабилизация, пропорциональная степени разведения золя, т.е. снижению концентрации ЭПС. Устойчивость илового золя после разведения 1 : 10 и выщелачивания ТМ вообще невысока. Она повышается в щелочной среде и достигает минимума при рН 2,0 – 3,0. Удаление ЭПС трехкратным центрифугированием из биозоля после выщелачивания ТМ приводит к повышению его устойчивости. Это, вероятно, обусловлено изменением поверхностных свойств биокolloидов в результате выщелачивания ТМ. Действительно, гидрофобность исходного золя, отмытого от ЭПС снижалась, в то время как после выщелачивания ТМ повышалась, достигая максимума ($\theta = 90^\circ$) для образца в условиях ГТМ. Изучение электроповерхностных свойств биокolloидов показало, что кривая рН-зависимости их зарядов характеризуется монотонным снижением при подкислении отрицательного ζ -потенциала: от 19 (ХТМ), 16 (исходный золь), 13 – 15 (ГТМ), 20 (ХВ) мВ при рН 8,0 – 9,0 до ~ 2,5 мВ при рН 3,8. Эти данные указывают на повышение отрицательного заряда иловых коллоидов при удалении положительно заряженных ТМ из иловой системы. Учитывая сравнительно небольшое количество тяжелых металлов в исходном иловом золе, их частичное удаление слабо отражается на электроповерхностных свойствах биокolloидов.

Таким образом выщелачивание тяжелых металлов приводит к гидрофобизации поверхности биокolloидов, увеличению их отрицательного заряда и снижению устойчивости илового золя. Наиболее отчетливо это проявляется в биологических процессах, обеспечивающих повышение органического вещества, в том числе экологически ценных, жизнеспособных микроорганизмов и биологически активных веществ в системе илового золя.

[1] Никовская Г.Н., Калиниченко К.В., Легенчук А.В., Ульберг З.Р. // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33, №5. – С. 559 – 568.

[2] Никовская Г.Н., Ульберг З.Р., Коваль Л.А. // Коллоид. журнал. – 2001. – Т. 63, №6. – С. 820 – 824.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И МЕХАНИЗМА ПРОТЕКАНИЯ ДВОЙНОГО ФОТОПЕРЕНОСА ПРОТОНА В МОЛЕКУЛЕ БИС-ФЛАВОНОЛА

Колодезний Д. Ю., Свечкарёв Д. А., Дорошенко А. О.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

kolodezny@gmail.com

Методы флуоресцентной спектроскопии являются одними из наиболее точных методов анализа на сегодняшний день. Они находят все более и более широкое применение в исследованиях самых различных направлений, предоставляя возможность определения и мониторинга различных характеристик молекулярного окружения флуоресцентного зонда (к примеру, наличие и концентрация определенных ионов, кислотность, полярность и температура, поверхностный потенциал клеточной мембраны и т.д.) [1].

В случае если спектр излучения молекулы является сложным (состоит из двух и более полос), появляется возможность определения нескольких характеристик среды одновременно, либо же определения одной и той же характеристики, но с большей надежностью. Одним из процессов, приводящих к образованию второй полосы в спектре излучения, является внутри-молекулярный фотоперенос протона, который является предметом живого научного интереса в течение уже нескольких последних десятилетий [2].

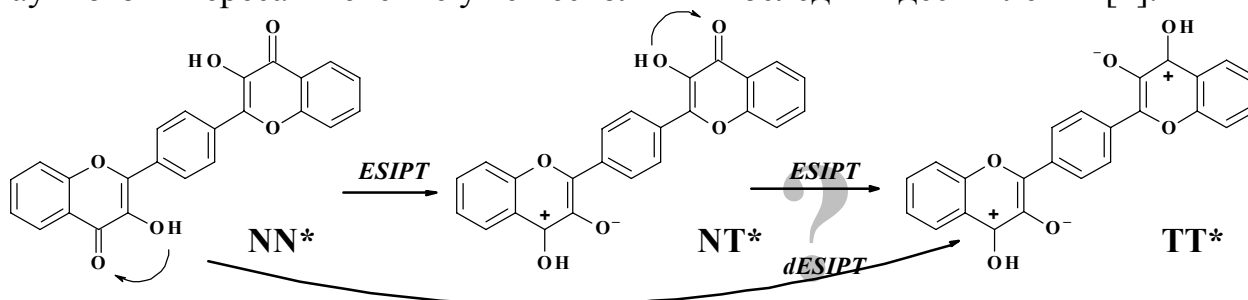


Рис. 1. Возможные пути протекания процесса ВМФПП (в англоязычной литературе ESIPT) в молекуле бис-флавонола

Увеличить количество полос испускания в спектре флуоресцентного зонда можно, например, усложнением молекулы с введением в нее еще одного центра, потенциально способного к ВМФПП.

В работе исследован 1,4-бис-(3-гидрокси-4-оксо-4*H*-хромен-2-ил)-бензол (бис-флавонол), синтезированный по Алгару-Флину-Оямаде [3] исходя из монодиэтилацетата терефталальдегида и *орто*-гидроксиацетофенона. Чистота полученного соединения была подтверждена по результатам ТСХ и ВЭЖХ. Структура полученного соединения была подтверждена по результатам ЯМР и масс-спектрологии, а также элементного анализа. В молекуле бис-флавонола можно предположить потенциальную возможность двойного фотопереноса протона согласно двум различным механизмам (рис. 1).

В рамках данной работы были проведены исследования спектрально-флуоресцентных свойств синтезированной молекулы в серии органических растворителей различной полярности и протонодорной способности. Спектр излучения бис-флавонола сходен со спектром 3-гидроксихромона [4]. Такую же схожесть демонстрируют и сольватохромные свойства бис-флавонола.

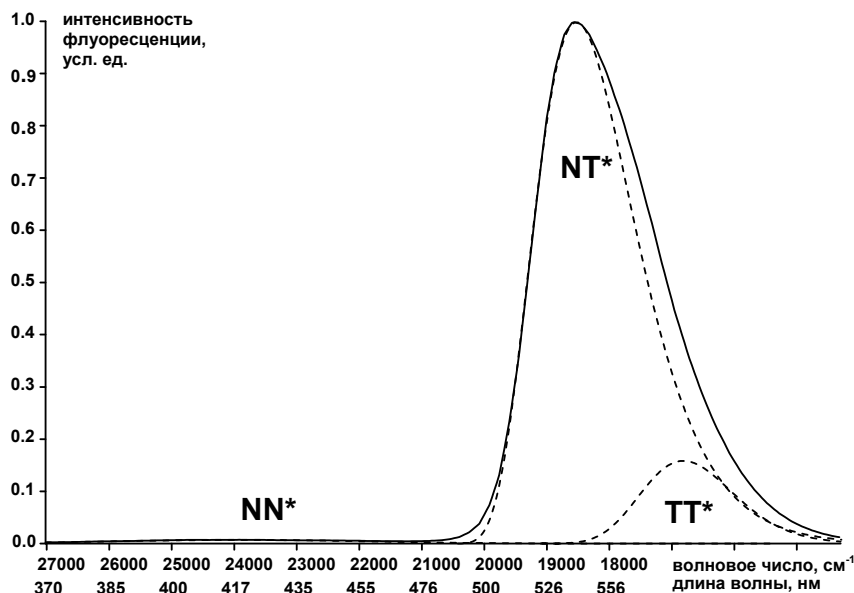


Рис. 2. Разложение спектра бис-флавонола в толуоле на индивидуальные составляющие.

Согласно проведенным квантово-химическим расчетам полоса испускания, соответствующая дитаутомерной форме, должна лежать в области более низких энергий, нежели полоса излучения монотаутомера. Одним из вариантов трактовки асимметрии экспериментально наблюдаемой длинноволновой полосы испускания бис-флавонола является ее составной характер. На рис. 2 спектр флуоресценции бис-флавонола в толуоле представлен как суперпозиция трех полос излучения, соответствующих нормальной, монотаутомерной и дитаутомерной формам соответственно [5].

Также в рамках данной работы были проведены квантово-химические расчеты с целью оценки энергетики возможного двойного фотопереноса протона и определения механизма данного процесса.

- [1] M. Kasha, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II* 82 (1986) 2379-2392.
- [2] P. M. Kiefer, V. B. P. Leite, R. M. Whitnell, *Chem. Phys.* 194 (1995) 33-44.
- [3] M. A. Smith, R. M. Neumann, R. A. Webb, *J. Het. Chem.* 5 (1968) 425-426.
- [4] A. D. Roshal, V. G. Mitina, V. D. Orlov, O. A. Ponomarev, A. A. Sukhorukov, S. V. Fialkova, *Funct. Mater.* 4 (1997) 121-127.
- [5] D. A. Svechkarev, A. O. Doroshenko, D. Yu. Kolodezny, *Centr. Eur. J. Chem.* V. 10(1). (2012) 205-215.

РАСЧЕТ ПРЕДЕЛЬНОЙ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ И СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА СОЛЬВАТАЦИИ ИОНА H^+ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Коновалова О. В., Ефимов П. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

pavel.v.efimov@univer.kharkov.ua

Ионы H^+ играют важную роль в химических процессах, в том числе и в неводных растворителях. Поэтому необходимо знать, как происходят процессы ионной сольватации H^+ , и уметь их теоретически описывать.

В большинстве континуальных теорий ионы характеризуются зарядом и радиусом. В случае иона H^+ величина ионного радиуса не определена. Расчёт непосредственно из экспериментальных данных по уравнениям, в рамках континуальных моделей, приводит к различным результатам в зависимости от определяемого свойства и от природы растворителя. К тому же, физический смысл полученных результатов трудно интерпретируем.

Нами предположено рассматривать сольватированный ион H^+ в растворах, как комплекс с определёнными геометрическими и физическими свойствами. Для простоты и общности рассмотрения молекулы растворителя были аппроксимированы сферами.

По уравнению Абрахама-Лиси

$$\Delta G^\circ = -\frac{N_A(z e)^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) + \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{1}{R_2} \right] \quad (1)$$

рассчитаны энергии Гиббса сольватации иона H^+ в ряде растворителей. Параметры R_1 и R_2 определялись из геометрии комплекса.

По уравнению Стокса

$$\lambda^0 = \frac{|z|eF}{6\pi\eta R_{St}} \quad (2)$$

определены предельные ионные подвижности иона H^+ . Радиусы Стокса рассчитывались из эмпирических зависимостей предельных ионных подвижностей однозарядных катионов от кристаллографических радиусов в соответствующих растворителях.

Расчетные величины свободной энергии Гиббса сольватации и предельные ионные подвижности для H^+ удовлетворительно соответствуют экспериментальным значениям. Расхождение значений предельных ионных подвижностей для протонных растворителей обусловлено наличием эстафетного механизма переноса протона. Это позволяет определить вклад различных механизмов движения в проводимость ионов H^+ .

Предложенный подход дает возможность оценивать транспортные и термодинамические свойства неводных растворов, содержащих ионы H^+ .

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ФЛУОРЕСЦЕИНА В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНЫ

Коровина А. С., Водолазкая Н. А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

yizhachok79@mail.ru

Введение супрамолекул в водные растворы, в частности циклодекстринов, может оказывать заметное влияние на положение химических равновесий [1]. Удобными объектами для исследования свойств растворов, содержащих полостные молекулы, являются различные индикаторные красители, спектральные и кислотно-основные свойства которых чувствительны к природе микроокружения [1].

Нами изучено влияние 2-гидроксипропил- β - и γ - циклодекстринов, ЦД, (рис. 1) на ступенчатую диссоциацию флуоресцеина ($H_3R^+ \rightleftharpoons H_2R \rightleftharpoons HR^- \rightleftharpoons R^{2-}$) в водном растворе.

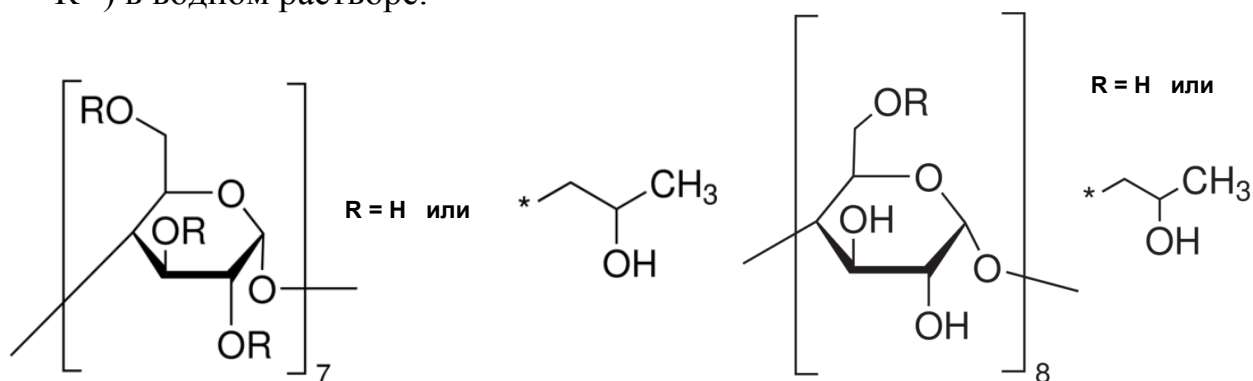


Рис. 1. Структурные формулы 2-гидроксипропил- β - и γ - циклодекстринов (молекулярные массы безводных соединений 1400 и 1576; диаметры внутренних полостей 0.78 и 0.95 нм соответственно)

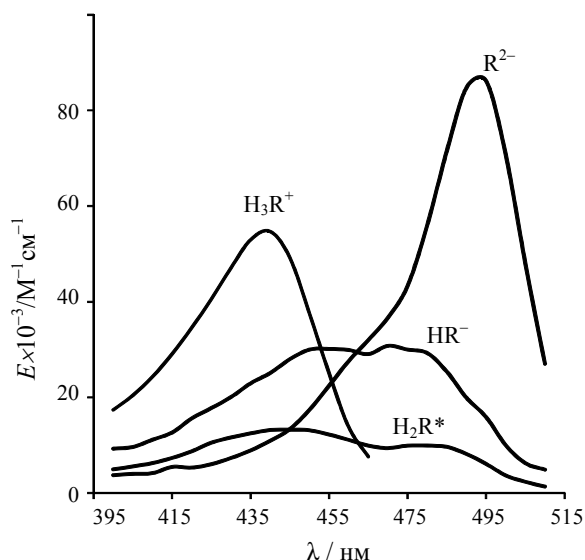
Влияние полостных молекул на кислотно-основные свойства и таутомерные превращения флуоресцеиновых красителей можно охарактеризовать в терминах взаимодействия «гость-хозяин» с образованием супрамолекулярных комплексов [1]. Связывание некоторых форм этих индикаторов ведет к смещению таутомерных равновесий и изменению констант диссоциации по сравнению с водой.

В таблице 1 приведены значения pK_a ($\pm 0.02 \div 0.12$) и спектральные характеристики флуоресцеина в воде и с добавками различных циклодекстринов при 25°C, ионная сила равна 0.05 М (буферный раствор + NaCl). Значения pK_{a1} и pK_{a2} рассчитаны совместно с молярным коэффициентом поглощения моноаниона с помощью компьютерной программы CLINP [<http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>]. Значения pK_{a0} рассчитаны изолированно.

На рисунке 2 приведены спектры поглощения индивидуальных форм флуоресцеина в растворе 2-гидроксипропил- β -ЦД.

Табл. 1. Значения pK_a и λ_{\max}^{abs} флуоресцеина в воде и в растворах циклодекстринов

Среда	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	λ_{\max}^{abs} , нм ($E_{\max} \times 10^{-3}$, $M^{-1}cm^{-1}$)			
				H_3R^+	H_2R	HR^-	R^{2-}
Вода [1]	2.22	4.37	6.55	437 (54.3)	437 (13.9); 470 (4.0)	454 (32.7); 474 (33.8)	491 (88.0)
β -ЦД (8.6×10^{-3} М) [1]	1.21	5.08	6.35	439 (52.3)	445 (3.1); 475 (2.4)	455 (29.8); 475 (32.3)	491 (85.1)
2-Гидрокси- пропил- β -ЦД (3×10^{-3} М)	0.89	5.38	6.36	439 (55.0)	440-450 (1.3); 475-485 (1.0)	455 (30.1); 470 (30.8)	495 (86.2)
2-Гидрокси- пропил- γ -ЦД (3×10^{-3} М)	1.49	5.38	6.52	437 (55.7)	440 (2.4); 470- 475 (1.2)	455 (37.6); 475 (39.4)	490 (89.6)


 Рис. 2. Спектры поглощения флуоресцеина в растворе 2-гидроксипропил- β -ЦД, значения E формы H_2R на рисунке увеличены в 10 раз для наглядности

Значения λ_{\max}^{abs} и величины pK_a , полученные в растворах модифицированных циклодекстринов, сопоставлены с таковыми в воде, в растворах β -ЦД и в различных организованных растворах. Судя по изменениям данных характеристик, можно сделать вывод о характере связывания молекулярной и ионных форм флуоресцеина полостью различных циклодекстринов. Таутомерное равновесие нейтральной формы красителя в растворах β -циклодекстринов по сравнению с водными растворами практически полностью смещено в сторону бесцветного лактона, стабилизированного в комплексе с полостью циклодекстринов.

Таутомерные превращения флуоресцеина в растворах различных циклодекстринов удается описать при помощи ранее предложенной схемы прототропных равновесий для флуоресцеиновых красителей в растворах [1].

[1] Bogdanova L.N., Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Lebed A.V. *Carbohydrate Research*. 2010. Vol. 345. P. 1882.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdS И ИХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ СФЕРИЧЕСКИХ ТЕМПЛАТ

Корсун Ю. В.¹, Мчедлов-Петросян Н. О.¹, Ермолаева Ю. В.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² НТК «Институт монокристаллов»

ruby221160@mail.ru

Формирование полупроводниковых нанокристаллов сульфида кадмия на сферических SiO₂ темплатах калиброванного диаметра (т.е. получение гетерочастиц «ядро-оболочка») открывает перспективы получения новых типов наноматериалов для оптоэлектроники, солнечной энергетики и лазерной техники. Гетерочастицы SiO₂/CdS обладают превосходным набором структурно-морфологических параметров для осуществления их самоорганизации в упорядоченные структуры по типу фотонных кристаллов, поэтому материаловедческие исследования в области получения и исследования таких наноструктур являются актуальными и востребованными в настоящее время. Основными нерешенными проблемами получения гетероструктур SiO₂/CdS является контроль размеров нанокристаллов и предотвращение их агломерации при посадке на темплаты SiO₂.

В работе рассматриваются закономерности получения нанокристаллов CdS и их направленное концентрирование на поверхности сферических темплат. Нанокристаллы CdS размером от 3 до 15 нм с узким распределением по размерам (<15%) получали методом коллоидного синтеза в водных растворах в присутствии стабилизатора. Размер нанокристаллов контролировали типом и концентрацией стабилизатора. Полученные нанокристаллы CdS структурировали на предварительно модифицированной поверхности сферических темплат из диоксида кремния диаметром 300 нм. Модификацию поверхности диоксида кремния осуществляли с помощью бифункциональных молекул 3-аминопропилтриэтоксисилана. Показано, что стабилизация нанокристаллов CdS макромолекулами, используемых в работе стабилизаторов, предотвращает агломерацию изолированных нанокристаллов CdS при адсорбции на поверхность SiO₂ и обеспечивает формирование монослоя нанокристаллов CdS на модифицированной поверхности сфер SiO₂. Установлено, что для контролируемого равномерного заполнения поверхности ядра процесс адсорбции необходимо вести при низких концентрациях нанокристаллов CdS в растворе ($3 \cdot 10^{-2}$ г/дм³). Было рассчитано, что при каждом этапе наращивания оболочки на поверхность одной частицы диоксида кремния адсорбируется в среднем $5 \cdot 10^2$ нанокристаллов. С изменением плотности заполнения диэлектрического ядра полупроводниковыми нанокристаллами CdS представляется возможным регулировать оптические свойства гетероструктур (интенсивность экситонного максимума), при этом размер ядра не влияет на положение и интенсивность экситонного максимума.

На основе синтезированных сферических гетерочастиц «SiO₂(ядро)/CdS(оболочка)» методом пульверизации на кварцевые подложки получены плотноупакованные пленки толщиной 6-8 мкм. С привлечением методов просвечивающей электронной микроскопии и спектральных методов детально изучена структура и морфология полученных наноструктур.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Косай А. А., Калиниченко Е. А., Каниболоцкая Л. В., Шендрик А. Н.

Донецкий национальный университет

Kosaj-antonina@rambler.ru

Фенольные соединения оказывают различное действие на организм человека: вызывая разрыв двойной спирали ДНК, мутации и хромосомные изменения и подавляя генотоксическую активность канцерогенных веществ как *in vitro* так и *in vivo*. Это может быть объяснено тем, что в органических средах фенолы являются эффективными антиоксидантами, которые обрывают цепи окисления, тогда как в водных растворах они окисляются молекулярным кислородом и участвуют в генерации радикалов. Механизм активации кислорода фенольными соединениями является до конца не изученным, что обуславливает актуальность исследований процессов окисления фенольных соединений для прогнозирования действия в водных средах.

Целью работы было изучение механизма автоокисления дигидроксибензолов в водно-щелочных средах и определение кинетических параметров этого процесса.

Объекты исследования: гидрохинон, 2-хлоргидрохинон, 2,5-дихлоргидрохинон, 2-бромгидрохинон, 2,5-дибромгидрохинон, 2-метилгидрохинон. Условия эксперимента: Na-фосфатная буферная система pH 7.4–8.5, карбонатная буферная система pH 9.2. Методы исследования кинетики автоокисления полифенолов – хемилюменисцентный и газоволюмометрический.

Зарождение цепи возможно по двум механизмам:

- реакция переноса электрона с фенолят-аниона или гидроксид-аниона на молекулярный кислород;
- диспропорционирование фенолят-аниона и *n*-бензохинона.

Определены методом ингибиторов кинетические параметры процесса автоокисления полифенолов. В качестве эффективного водорастворимого ингибитора использовали аскорбиновую кислоту, которую вводили в систему в начале процесса, поэтому зарождением радикалов по пути диспропорционирования можно пренебречь. Концентрацию моноанионной (QH) и биоанионной формы (Q^{2-}) гидрохинонов рассчитывали с учетом ионной силы буферного раствора по уравнению Дебая-Хюккеля. Общая скорость зарождения радикалов описывается следующим уравнением:

$$V_i = k_1[HQ^-] \cdot [O_2] + k_2[Q^{2-}] \cdot [O_2].$$

Были получены константы скорости реакции переноса электрона с анионных форм ряда гидрохинонов на молекулярный кислород. По полученным значениям констант скорости переноса на молекулярный кислород построена Гамметовская зависимость, которая позволяет оценить значения констант переноса электрона с замещенных гидрохинонов на молекулярный кислород исходя из значений термодинамических констант диссоциации полифенолов.

СОРБЦИЯ ИНДИГОКАРМИНА АМИНОКРЕМНЕЗЕМОМ

Кравченко В. В., Барабан А. Ю.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

barabann@univer.kharkov.ua

Красители нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, таких как в текстильная, пищевая, и бумажная. Особую роль среди таких красителей играют анионные красители, такие как индигокармин (ИК). Их высокая токсичность, мутагенная и канцерогенная активность требуют тщательной очистки сточных вод. Благодаря простоте и эффективности чаще всего используется метод адсорбционной очистки. В качестве сорбентов применяются иониты, активированные угли, производные оксида кремния. Не модифицированные кремнеземы не могут обеспечить достаточную сорбцию анионных красителей, поскольку имеют кислотный характер поверхности, поэтому целесообразно использовать модифицированные кремнеземы, поскольку введение основных групп повышает эффективность таких сорбентов.

Целью нашей работы было изучить сорбцию ИК на аминомодифицированном кремнеземе. Аминокремнезем синтезировали золь-гель методом по модифицированной методике [1]. Содержание аминогрупп в конечном аминокремнеземе составляло 3,3 ммоль/г.

Для синтезированного образца была исследована зависимость адсорбции ИК от pH. Было установлено, что в кислой среде абсорбция больше в ~ 1,5 раза, чем в нейтральной. Для адсорбции при pH=1,68 была построена изотерма сорбции (Рис.1).

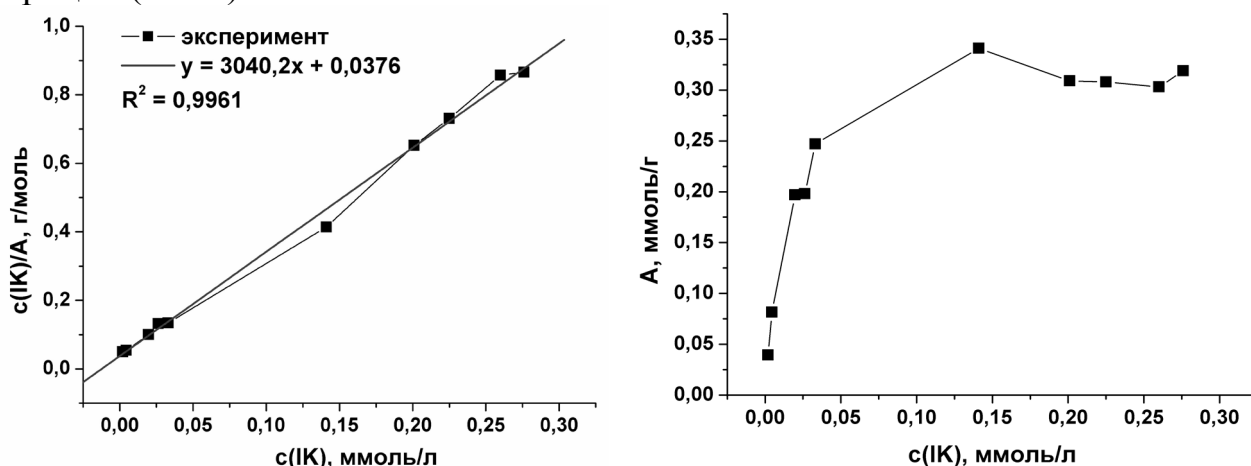


Рис. 1. Изотермы адсорбции индигокармина при pH 1,68

В рамках модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра были рассчитаны значения логарифма константы адсорбции и удельной емкости: $\lg K = 4,87 \pm 0,1$ и 3,3 ммоль/г соответственно.

[1] Моросанова Е. И., Великородный А. А., Кузьмин Н. М. и др. Способ получения пористого диоксида кремния. Пат. РФ № 2139244 // Официальный бюллетень Роспатента "Изобретения (заявки и патенты)" 1999. – № 28.

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ГЕТЕРОАРИЛЬНИХ ПОХІДНИХ 3-ГІДРОКСИХРОМОНУ З ЙОНАМИ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ СЕНСОРІВ

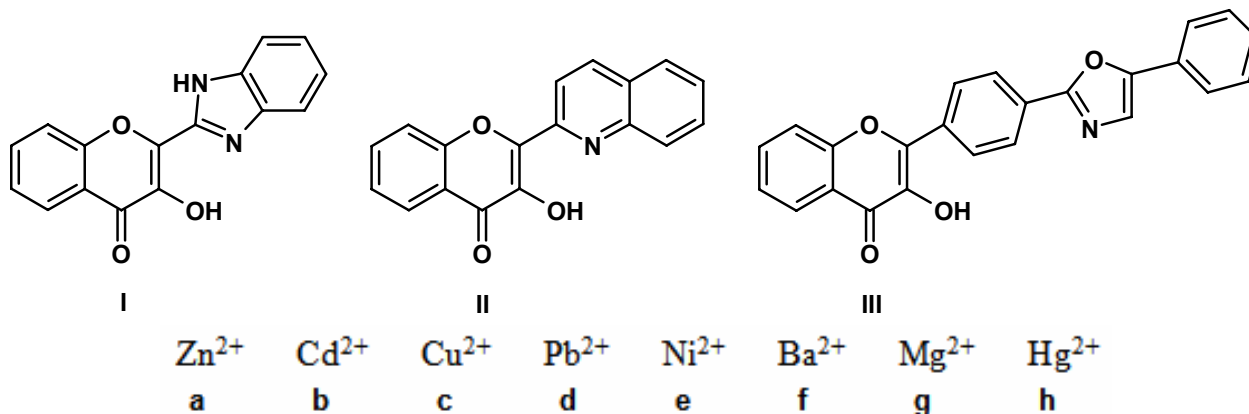
*Кравченко О. С., Невський О. В., Григорович О. В.,
Свєчкарьов Д. А., Дорошенко А. О.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
dantrigne@gmail.com

Синтез флуорофорів – один з перспективних напрямків розвитку органічного синтезу. Ці сполуки вивчаються досить давно, й одним із прикладів, що привернув до себе пильну увагу науковців, є 3-гідроксихромон та його різноманітні похідні, зокрема, чисельні природні та синтетичні флавоноли та його гетероарильні аналоги.

Похідні 3-гідроксихромону характеризуються двосмуговою флуоресценцією внаслідок реакції внутрішньо молекулярного фотопереносу протону. Така властивість дозволяє використовувати їх в якості раціометричних флуоресцентних зондів для дослідження різних характеристик мікрооточення в природних об'єктах. Поєднання хромофорної системи з ефективними координаційними центрами дає перспективи для створення флуоресцентних сенсорів на йони металів і розширює межі їхнього практичного застосування флуорофорів.

Представлена робота є продовженням попередніх досліджень, в рамках яких були вивчені спектральні властивості гетероарильних похідних 3-гідроксихромону **I** – **III**. Специфічна будова молекул представлених сполук визначає можливість утворення комплексних сполук з йонами металічних елементів **a** – **h** з різними координаційними центрами. В залежності від спорідненості йонів металів до атомів Оксигену чи Нітрогену та від концентрацій йонів комплексоутворення відбувається за різними центрами, в тому числі з утворенням хелатів, що суттєво відбивається на спектрально-флуоресцентних характеристиках утворених сполук.



В рамках цієї роботи проведено систематичне дослідження комплексоутворення представлених похідних 3-гідроксихромону з йонами важких металічних елементів. Визначено спектрально-флуоресцентні характеристики і константи стійкості утворених комплексних сполук. Встановлено, що ці речовини утворюють достатньо стійкі координаційні сполуки з йонами металів, які характеризуються ефективною флуоресценцією. Визначено перспективи подальшого синтезу ряду гетероарильних похідних 3-гідроксихромону з метою створення вискоефективних флуоресцентних зондів.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В МИЦЕЛЛАХ ПАВ

Кухарь М. В., Камалова Ю. А., Литвин Ю. Ю., Ельцов С. В.
Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина
eltsov@univer.kharkov.ua

При описании и интерпретации равновесий в лиофильных ультрамикрорегетерогенных системах большое значение имеет величина кажущейся константы диссоциации кислот (K_a^a), которая может быть легко определена различными методами физико-химического анализа [1].

Изменение величины K_a^a кислоты с изменением свойств мицеллярного микроокружения может быть описано уравнением

$$pK_a^a = pK_a^i - \frac{F\Psi}{2.303RT} \quad (1)$$

где K_a^i – внутренняя константа, равная кажущейся константе диссоциации при локализации сопряженных форм кислоты на незаряженной поверхности;

Ψ – электростатический потенциал поверхности мицелл ПАВ.

Таким образом, знание величины Ψ позволяет предсказать влияние состава мицелл и ионной силы раствора на кислотно-основные свойства зондов, которые используются для исследования мицеллярных систем.

В качестве зондов для определения величины Ψ обычно используются кислотно-основные индикаторы. Однако такой подход к оценке величины Ψ может содержать погрешности, связанные с тем, что такие зонды не всегда локализованы на поверхности мицелл, а также не учитывает тот факт, что достаточно большие по размеру молекулы индикаторов способны искажать структуру самой мицеллы. Более предпочтительным для этой цели представляется использование молекул жирных кислот с углеводородным радикалом, близким по длине к радикалу ПАВ [2].

Закономерность, выражаемая уравнением (1), позволяет рассчитать значение электростатического потенциала поверхности:

$$\Psi = \frac{2.303RT}{F} (pK_a^i - pK_a^a) \quad (2)$$

Для использования уравнения (2) не обходимо знание величины K_a^i , в качестве оценочного значения которой часто используют величину K_a^a , определенную в мицеллах неионогенного или цвиттерионного ПАВ [1].

В продолжение исследований, описанных в работе [3], с использованием потенциометрического титрования были определены показатели кажущихся констант диссоциации (pK_a^a) октановой, декановой, ундекановой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой, кислот в мицеллах катионных (цетилтриметиламмоний бромид, ЦТАБ и цетилтриметиламмоний хлорид, ЦТАХ), анионного (додецилсульфат натрия, ДСН), неионных (Тритон X-100 и

Бридж-35) и цвиттерионных (диметилдодециламмоний пропансульфонат, ДМДАПС, и цетилдиметиламмоний пропансульфонат, ЦДАПС) поверхностно-активных веществ при температуре 298 К. Значения pK_a^a рассчитаны из данных по ЭДС электрохимической цепи с переносом, состоящей из стеклянного и хлорсеребряного электродов.

Для определения значений pK_a^a готовились растворы с концентрацией кислоты $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; концентрация ПАВ выбиралась таким образом, чтобы на одну мицеллу приходилось 1-3 молекулы кислоты. Исследуемые растворы содержали фоновый электролит NaCl с концентрацией 0,4 моль/л. Точность воспроизведения экспериментальных величин pK_a^a использованным методом составляет примерно $\pm 0,1$.

Установлено, что, начиная с ундекановой кислоты, увеличение длины углеводородного радикала исследованных кислот практически не влияет на величину pK_a^a . При этом значения pK_a^a исследованных кислот в мицеллярных растворах катионных ПАВ ниже, а в анионных – выше, чем в растворах неионогенных ПАВ, что находится в согласии с уравнением (1).

Для миристиновой и ундекановой кислот также было проведено определение pK_a^a в смешанных мицеллах катионных ПАВ (ЦТАБ или ЦТАХ) и неионного (Тритон X-100), а также анионного (ДСН) и неионного (Тритон X-100). Величина pK_a^a в растворах, которые содержат смешанные мицеллы катионного и неионного ПАВ, уменьшается с увеличением концентрации ЦТАБ (или ЦТАХ), а в растворах, которые содержат мицеллы анионного и неионного ПАВ, – увеличивается с ростом концентрации ДСН. Зависимость величин pK_a^a от типа ПАВ и состава смешанных мицелл согласуется с представлениями об изменении величины потенциала поверхности мицелл при изменении их состава.

Показано, что величины pK_a^a , определенные в мицеллах неионогенных и цвиттерионных ПАВ, зависят как от вида ПАВ, так и от используемой кислоты, что свидетельствует о некоторой неопределенности в оценке величины K_a^i данным методом.

[1] Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: изд-во ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004. 326 с.

[2] Da Silva F. L. B., Bogren D., Soderman O. // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol.106. No.13. P.3515-3522.

[3] Ельцов С.В., Барсова З.В. // Вісник Харківського національного університету. 2008. №820. Хімія. Вип. 16(39). С.292-298.

ПАРАМЕТРИ СОЛЬВАТАЦІЇ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ ЗА ДАНИМИ ГРАНИЧНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ ДИФУЗІЇ

Лащевич О. С., Єфімов П. В.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

pavel.v.efimov@univer.kharkov.ua

Розчини електролітів відіграють важливу роль в хімічних, біологічних і технологічних процесах. Однією з найважливіших властивостей рідких систем є можливість дифузії молекул розчиненої речовини. На рухливість молекул впливає, крім температури, взаємодія з молекулами розчинника.

Експериментальне спостереження рухливості неелектролітів в порівнянні, наприклад, з розчинами електролітів важче, що робить теоретичні розрахунки в цій області особливо важливими. Існує два основні підходи для опису молекулярної дифузії.

Гідродинамічні моделі, основані на рівнянні Стокса-Ейнштейна, розглядають молекулу як сферу, що рухається в безперервному континуумі розчинника

$$D_{AB}^o = \frac{kT}{6\pi\eta_{eff}R} \quad (1)$$

Було розглянуто ряд гідродинамічних моделей: Стокса, Адамара Рибчинського, Руштона Девіса. У всіх випадках вводились поправки на зміну локальної в'язкості в результаті сольватації. На основі експериментальних даних граничних коефіцієнтів дифузії, в рамках розглянутих моделей, були розраховані параметри локальної в'язкості. Параметри локальної в'язкості можуть характеризувати взаємодію молекул розчинника і частинки, що рухається.

В другому підході, за теорією Ейрінга, рух молекул розглядають, як послідовну серію активованих стрибків.

$$D_{AB}^n = \left(\frac{V_M}{N_A} \right)^{2/3} \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (2)$$

За даними температурної залежності граничних коефіцієнтів дифузії на основі рівняння Ейрінга були розраховані енергії активації процесу дифузії і перед експоненціальні множники. Порівняння цих величин для різних неелектролітів в ряді розчинників дозволяє виявити деякі закономірності процесу молекулярної дифузії.

На даний момент відсутні теорії, які могли б передбачати величини параметрів локальної в'язкості та параметрів рівняння Ейрінга. Але аналіз отриманих результатів дозволяє робити деякі прогнози відносно рухливості молекул в розчинах. Особливо це важливо для визначення коефіцієнтів самодифузії.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С НЕВОДНЫМ ПРОТОЛИТИЧЕСКИМ РАСТВОРОМ ЭЛЕКТРОЛИТА

Линник Д. С.

Донецкий национальный технический университет

Linnikus_911@mail.ru

Бурное развитие компактной бытовой техники и быстрое сокращение запасов нефти и газа диктует необходимость создания высокоэнергоемких, мощных и компактных как первичных, так и вторичных электрохимических систем. Это возможно либо путем совершенствования ранее известных систем, либо созданием новых, с применением более активных материалов и принципов конструкции. Первое направление характеризуется, как правило, малыми коэффициентами модернизации, поэтому второе направление представляется более перспективным вследствие использования более активных материалов.

Последнее направление связано с развитием, прежде всего электрохимии неводных растворов. Наибольшее применение получили литиевые батареи, обладающие высокой емкостью и напряжением, пологой кривой разряда, малым удельным весом и саморазрядом. Однако из-за высокой стоимости и дефицитности лития, применяемого в качестве анода, литиевые ЭХС имеют ограниченное применение в технике. Большую надежду возлагают на такие анодные материалы как магний и лантан, однако электрохимия этих материалов в неводных растворах мало изучена.

Большой интерес представляет алюминий в качестве анодов ГЭ, однако в водных растворах электролитов КПД этих элементов очень мал, главным образом из-за паразитных реакций металла с водой. Теоретические расчеты показывают, что ЭХС на основе алюминиевого анода по емкости превышают емкости литиевых и магниевых элементов. Исходя, из этого было поставлено целью создание таких элементов, но с использованием неводных растворов электролитов.

В связи с еще меньшей изученностью неводной электрохимии алюминия по сравнению с лития и магния. Органические растворители в зависимости от наличия и активности протона в своих молекулах могут быть разделены на следующие основные группы:

1. протолитические
2. протогенные
3. апротонные.

Исходя из ранее проделанной работы, было проанализировано, что первый тип растворителей может применяться главным образом только в первичных гальванических элементах. В связи с большой амфотерностью таких растворителей можно получить большой спектр растворов с различной кислотностью или основностью. Это обстоятельство позволяет использовать большое количество различных окислителей в качестве катода. Для проведения экспериментальных исследований в качестве растворителей были выбраны

спирты т.к. они наиболее близки по растворяющей способности к воде, однако обладают меньшей активностью по отношению воздействию на анод. Было приготовлено три группы спиртовых растворов:

1. Растворы гидроксида калия (основные)
2. Растворы хлорида лития и аммония (солевые и слабокислые)
3. Растворы хлорида алюминия (кислотные)

Измерение напряжения и токов непосредственное проводилось мультиметрами и электронным осциллографом DS203, запись во времени с получением электронного варианта массива значений при помощи АЦП Arduino, обработка данных в среде Microsoft Office Excel. В качестве нагрузки служил или набор сопротивлений от 1 Ом до 6.8 кОм или набор светодиодов с известной вольтамперной характеристикой (для качественной оценки результата).

Диапазон значений ЭДС для систем с различными растворами электролитов составил:

1. Спиртовые растворы гидроксида калия, $E=1,05 - 1,77$ В
2. Спиртовые растворы солей, $E= 0,85 - 1,35$ В
3. Спиртовые растворы хлорида алюминия, $E= 1,07 - 2,02$ В

Спиртовые растворы гидроксида калия оказывали большее корродирующее действие на анод, однако, энергия использования реакции $Al \rightarrow Al^{3+}$ возросла, по сравнению с водными растворами. Высокая подвижность гидроксид-иона позволила использовать нестехиометрические оксиды металлов (вследствие их большей активности в ОВР в катодном пространстве) в качестве катодов. Значение электродного потенциала алюминия также возросло. КПД таких систем имеет ограниченную величину из-за высокой активности алюминия по отношению к спиртовым растворам щелочей, образования воды, сильной желатинизации раствора у поверхности анода и выделения водорода. Использование присадок к алюминию (олово, галлий) позволяет снизить долю выделения водорода в ходе реакции. Вместе с этим происходит понижение поверхностной электрохимической активности анода, продукт окисления алюминия получается менее гелеобразным и электролит может дальше проникать к аноду через его поверхность. Поверхностная электрохимическая активность анода составляет от 3 до 22 mA/cm^2 . Следует также отметить сильную нелинейность кривой нагрузки, однако она является относительно пологой во времени. Это позволяет надеяться на дальнейшее возможное совершенствование и создания опытных элементов с коэффициентом преобразования химической энергии в электрическую от 0.07 до 0.22, а емкость элемента с последним коэффициентом преобразования достигает емкости литий-марганцевого элемента. Основные направления в совершенствовании элементов с алюминиевым анодом в спиртовых растворах щелочей является повышение стабильности анода и улучшение конструкции элемента с высокой поверхностью анода (ленточные элементы имеют высокий саморазряд).

При использовании растворов солей лития и аммония, активности катода и анода более сближаются, главным образом из-за изменения природы электродных процессов, при этом уменьшается доля паразитических реакций

на аноде, вместе с тем скорость катодных реакций уменьшается при использовании оксидов металлов. Поэтому при разработке составов катодных масс таких элементов предпочтение было отдано солям металлов и некоторым простым веществам. При качественной сборке таких систем была получена наиболее стабильная работа батареи во времени.

Последний вариант растворов – кислотные, электролитом для которых был взят безводный хлорид алюминия. При этом сильно возрастает подвижность гидроксидного протона спирта, что позволило использовать в катодных массах оксиды металлов при относительно высоких разрядных токах. Также увеличивается скорость перехода $Al \rightarrow Al^{3+}$, что, в свою очередь, приводит к хорошему растворению алюминия при работе элемента, отсутствию твердых продуктов окисления алюминия на поверхности анода (но при этом происходит постепенная желатинизация раствора), уменьшению газообразования при работе под нагрузкой. С применением такого раствора электролита стало возможно использование неметаллов в катодной пасте, что в свою очередь сулит создание высокочувствительных опытных систем типа Al-S и Al-NaI₂. Значения ЭДС и разрядных токов элементов с применением спиртовых растворов хлорида алюминия наилучшие, по сравнению с основными и солевыми растворами. Недостатком таких элементов со спиртовыми растворами хлорида алюминия является необходимость ингибирования и защиты анода от растворения в условиях холостого хода (саморазряд) при одновременном увеличении поверхности анода для уменьшения индукционного периода нестационарности напряжения во времени при изменении нагрузки. Однако подобные явления относительно легко устраняются.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Литвин В. А.

Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого

litvin_valentina@ukr.net

Постоянно возрастающий интерес к наноматериалам обусловлен их особыми свойствами, ввиду химических и квантово-химических размерных эффектов. Наряду с разработкой новых методик получения наноматериалов требуются новые и улучшенные методы для характеристики процессов их формирования. В связи с этим особый интерес представляют электрохимические методы из-за их доступности, быстрого получения результата, низкой стоимости и независимости от оптических характеристик образца. Потенциометрические методы являются привлекательным инструментом для прямого непрерывного контроля процесса формирования наночастиц серебра [1].

Потенциометрический метод был использован нами для изучения кинетики и механизма реакции восстановления ионов серебра синтетическими гуминовыми веществами (ГВ). При этом использовались различные виды синтетических ГВ: синтетические фульвокислоты, полученные окислением гематоксилина (ФК_{гем.}); синтетические фульвокислоты, полученные окислением пирокатехина (ФК_{пирок.}) [2] и синтетические гуминовые кислоты (ГК) [3]. В ходе синтеза потенциометрически отслеживали значение pH и pAg. Для измерения pH использовали стеклянный электрод, для измерения pAg –

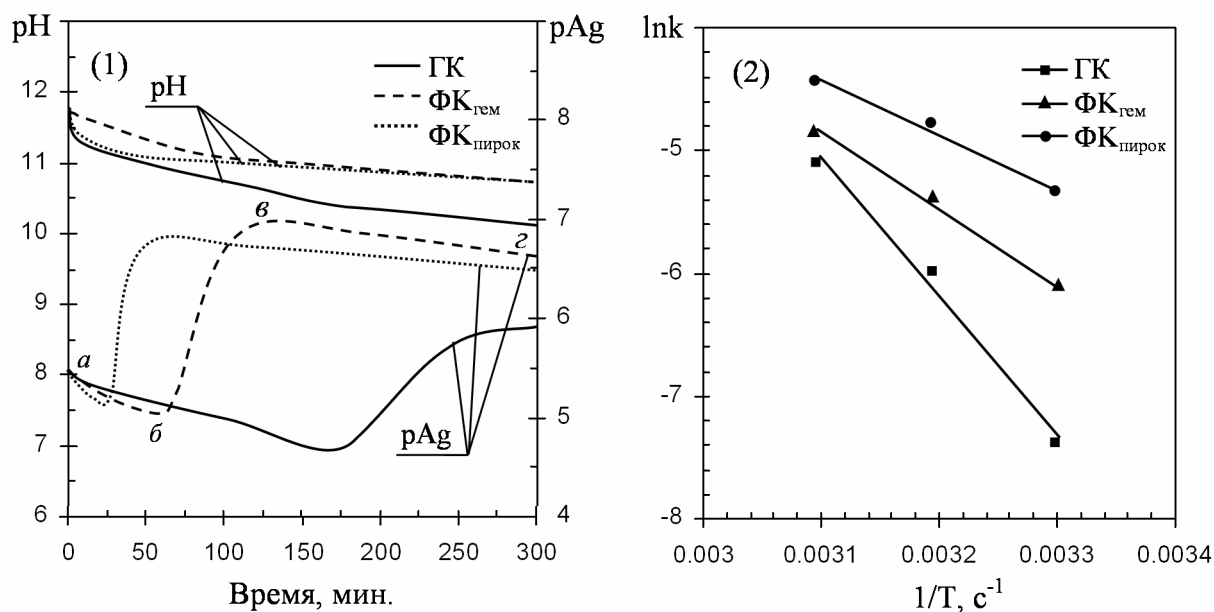


Рис. 1. Потенциометрические кривые изменения pH и pAg в процессе синтеза наночастиц серебра с использованием различных типов синтетических гуминовых веществ (1); кривые Аррениуса для процесса формирования наночастиц серебра (2)

серебряный электрод. Как электрод сравнения использовали оксид-серебряный полуэлемент. На основе полученных кинетических кривых изменения pAg (рис. 1) было выделено три стадии процесса формирования наночастиц серебра: участок ab отвечает процессу растворения микрофазы Ag_2O , которая образовалась в системе после смешивания реагентов; линейный участок bc на кинетических кривых соответствует процессу восстановления ионов серебра из раствора согласно кинетике первого порядка; снижение pAg на участке cd отображает процесс взаимодействия сформированных наночастиц серебра с кислородом воздуха, который сопровождается выделением ионов Ag^+ .

Рассчитаны константы скорости связывания ионов серебра на стадии роста наночастиц. Установлено, что наиболее быстро протекает реакция Ag^+ ионов с синтетическими фульвокислотами, полученными из пирокатехина.

Для расчета различных параметров активации, реакции были изучены при трех различных температурах (303 К, 313 К и 323 К). Значения параметров активации (E_a , ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger) вычисляли, используя уравнения Аррениуса и Эйринга. Рассчитанные параметры E_a , ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger для процесса формирования наночастиц серебра с использованием различных типов синтетических ГВ приведены в табл. 1.

Табл 1. Кинетические и термодинамические параметры реакции восстановления ионов серебра синтетическими гуминовыми веществами

Тип использованных синтетических ГВ	Константа скорости $k \cdot 10^3, c^{-1}$			Энергия активации $E_a, кДж$	$\Delta H^\ddagger, кДж \cdot моль^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$
	303 К	313 К	323 К			
ФК _{гем.}	2.2	4.6	7.8	51.5	48.9	-134.3
ФК _{пирок.}	4.8	8.4	11.9	36.8	34.2	-176.2
ГК	0.6	2.5	6.1	93.5	90.9	-6.0

Нами также было исследовано влияния степени аэрации реакционной среды на кинетику изменения концентрации ионов серебра. Показана возможность эмиссии ионов серебра с поверхности наночастиц под действием кислорода, что приводит к снижению pAg на заключительной стадии формирования наносистемы.

[1] K. Y. Chumbimuni-Torres, E. Bakker, J. Wang Real-time probing of the growth dynamics of nanoparticles using potentiometric ion-selective electrodes // *Electrochem. Commun.* – 2009. – №11. – P. 1964–1967.

[2] Пат. на винахід №80074, Україна, МПК А 61 К 33/38, А 61 К 31/765, А 61 Р 31/04, С 07 F 1/00. Спосіб отримання колоїдного розчину металічного срібла, стабілізованого синтетичними фульватами / Галаган Р. Л., Литвин В. А.; Бюл. № 12, 10.08.2007.

[3] Пат. на винахід №94989, Україна, МПК С 08 G 8/00, А 61 К 33/38. Спосіб одержання синтетичних гумінових кислот та їх застосування у синтезі наночастинок срібла / Галаган Р. Л., Литвин В. А.; Бюл. № 12, 25.06.2011.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИИ ФТАЛИМИД-N-ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА С АЦЕНАФТЕНОМ

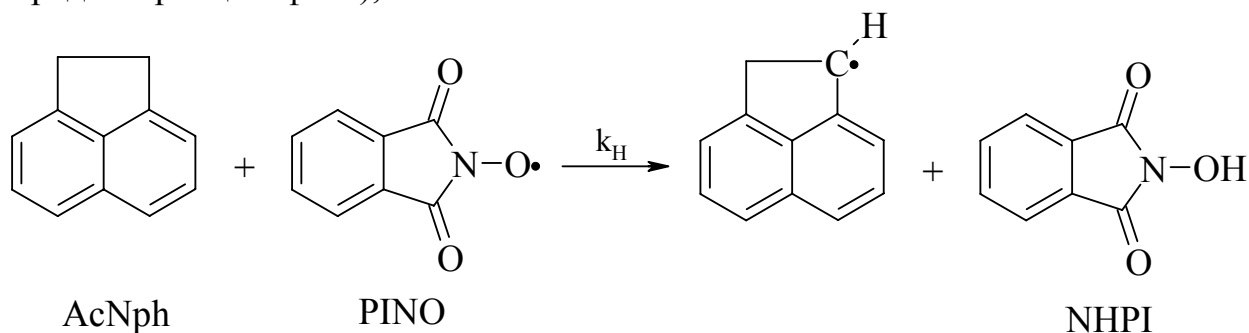
Литвинов Ю. Е., Куц О. В., Компанец М. А.

Институт физико-органической химии и углеродимии

им. Л.М. Литвиненко НАН Украины,

nmpi@rambler.ru

Реакция фталимид-N-оксильного радикала (PINO) с молекулой субстрата по С-Н связи является одной из элементарных стадий в процессе окисления органических соединений молекулярным кислородом, катализированном N-гидроксифталимидом (NHPI). С целью исследования этой реакции был изучен КИЭ на примере реакции PINO с молекулой аценафтена (AcNph), как отношение констант скорости реакций отрыва атома водорода (k_H) и атома дейтерия (k_D) от связей С-Н и С-D молекул аценафтена и аценафтена- d_4 (1,1,2,2-тетрадейтероаценафтен), соответственно.



Дейтерированный аценафтен синтезировали по реакции основно-каталитического обмена между аценафтенем и гидридом натрия в диметилсульфоксиде- d_6 . Чистота дейтерированного субстрата составила 99.8% (ЯМР-исследования).

Константы скорости реакций k_H и k_D измеряли с помощью УФ/видимой спектроскопии. Для этого была разработана методика генерации PINO путем окисления NHPI диацетоксиодбензолом. Образование радикала контролировали спектрофотометрически при $\lambda_{\max} = 382$ нм. Константы скорости реакций k_H и k_D в ацетонитриле при 25°C равны 7,7 и 0,66 л·моль⁻¹·с⁻¹, соответственно, а КИЭ составил 11,6. Вместе с тем соотношение скоростей окисления аценафтена и аценафтена- d_4 равно 1,9. Объяснением этого факта может быть многостадийность процесса окисления и участие молекулы субстрата в других элементарных стадиях.

Из температурных зависимостей k_H и k_D для аценафтена были получены активационные параметры: энергия активации и значение предэкспоненциального множителя. Разность энергий активации, $E_a^D - E_a^H$, составила $6,6 \pm 0,4$ кДж/моль. Отношение предэкспоненциальных множителей для аценафтена и аценафтена- d_4 , A^H/A^D , равно $0,20 \pm 0,03$.

Таким образом, 1) реакция PINO с молекулой субстрата является одной из основных стадий в процессе окисления; 2) для этой реакции характерно наличие туннельного эффекта.

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВОЇ ПРОВІДНОСТІ НА ЗАГАЛЬНУ ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ БУРОВИХ РОЗЧИНІВ

Сахненко М. Д.¹, Ведь М. В.¹, Любимов Д. І.¹, Шевченко Р. О.²

¹ НТУ “ХПІ”

² УкрНДІгаз

rashevchenko@ukr.net

Електропровідність є одним з параметрів бурового розчину, який, у деяких випадках, контролюється під час буріння свердловин на нафту та газ. По величині електропровідності встановлюється загальна мінералізація бурового розчину, вірогідність надходження пластової мінералізованої води до розчину та можливість проведення геофізичних досліджень.

Так як буровий розчин по своїй природі є дисперсним розчином, то для подолання різноманітних ускладнень та аварій, супутніх процесу буріння, можна використовувати такі електрокінетичні явища, як електрофорез (за для руйнування сальників) та електроосмос (для зменшення адгезійної взаємодії металевої поверхні бурильних труб та фільтраційних кірок, утворених на гірських породах).

Для обчислення швидкості перебігу вищезгаданих процесів користуються формулами Гемгольца-Смолуховського, для розрахунку за якими слід враховувати підвищену електропровідність, пов'язану з поверхневою провідністю диспергованих частинок та стінок капілярів, що виникає унаслідок надлишку іонів поблизу зарядженої поверхні зовнішньої обкладки подвійного електричного шару [1].

Тому при проведенні розрахунків для визначення швидкості електрофорезу (1) та електроосмосу (2) з урахуванням поверхневої провідності співвідношення Гемгольца-Смолуховського мають, відповідно, наступний вигляд:

$$U_{ел.фор.} = \frac{D\xi E}{4\pi\eta} \cdot \frac{2\lambda}{2\lambda + \lambda'}, \quad (1)$$

де $U_{ел.фор.}$ – швидкість електрофорезу, D – діелектрична проникність середовища, E – напруженість поля, η – в'язкість середовища, ξ – електрокінетичний потенціал, λ – питома електропровідність дисперсного середовища, λ' – питома поверхнева електропровідність;

$$U_{ел.осм.} = \frac{ID\xi}{4\pi\eta\lambda(1 + \frac{2\lambda'}{\lambda})}, \quad (2)$$

де I – сила струму.

Експериментальне встановлення впливу поверхневої провідності на загальну електропровідність моделей бурових розчинів проводили шляхом вимірювання електропровідності розчинів, аналогічно до [2].

Результати дослідження електропровідності глинистих суспензій на основі бентонітової глини (рис. 1) та суспензій на основі біополімерів (рис. 2)

дозволили встановили значне зростання електропровідності суспензії у порівнянні з електропровідністю вихідної сітьової води.

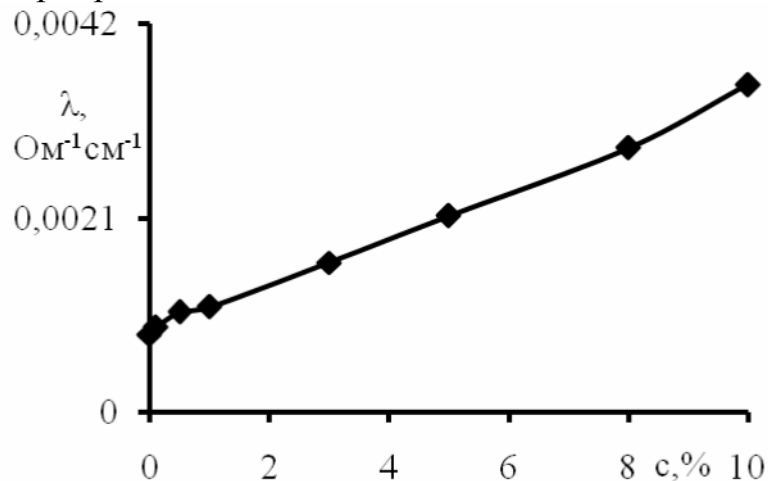


Рис 1. Залежність питомої електропровідності від концентрації бентонітової глини.

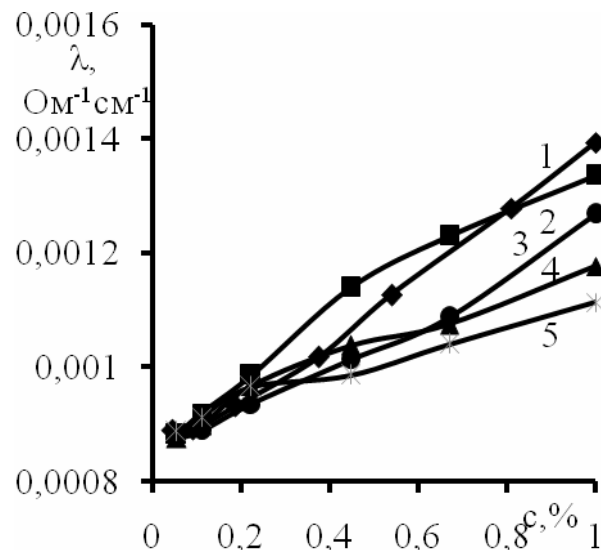


Рис 2. Залежність питомої електропровідності від концентрації біополімерів: Duo-vis (1); Bioflow (2); Bio-vis (3); Flo-vis (4); Barazan (5).

Таким чином, дослідження властивостей модельних бурових розчинів довели вплив поверхневої провідності на загальну електропровідність технологічних розчинів, тому при використанні електрокінетичних явищ для подолання різноманітних ускладнень та аварій, супутніх процесу буріння, необхідно враховувати наявність вищезначених обставин.

[1] Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. – К.: Наукова думка, 1975. – 246 с.

[2] Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. Учебное пособие для вузов. – М.: Высш. школа, 1975. – 288 с.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ ГЛИЦЕРИНА ПО ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО КАТАЛИЗА

Медведев Е. Е.^{1,2}, Гликин М. А.², Панченко В. Г.¹

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
Технологический институт Восточноевропейского
национального университета имени В. Даля
forzamedvedev@i.ua

Продуктами метанольной переэтерификации жиров в производстве биодизеля является собственно биодизель и глицериновая фаза, которую ошибочно называют глицерином: защелоченный глицерин с примесями метанола и воды. На самом деле до чистого глицерина ее нужно еще «довести», без чего хранение и утилизация представляют серьезную проблему. Чистый глицерин находит широкое применение во многих отраслях хозяйства (мировое потребление ~ 1 млн. тонн в год), и является продуктом крупнотоннажного производства. На каждую тонну произведенного биодизеля приходится около 120 кг грязного глицерина, и при сегодняшним мировом производстве биодизеля в 15 млн. тонн в год наблюдается перепроизводство глицерина, которое за 2006-2009 года привело к троекратному падению цен на чистый глицерин, поэтому проводить и без того дорогую перегонку глицериновой фазы невыгодно, и, пока ученые решают вопрос о применении такого большого количества ненужного глицерина, целевой продукт органического синтеза превращается в промышленный отход [1].

Технология аэрозольного катализа (AnCVB), разработанная отечественными учеными уже показала себя как в процессах по утилизации промышленных отходов, так и в целевых синтезах, продемонстрировав свои возможности и открывши множество перспектив [2]. На рисунке 1 представлена принципиальная схема реактора AnCVB.

Ее отличительные черты:

- каталитическая система состоит из движущегося инертного материала размерами 1–2 мм и порошка катализатора с начальными размерами до 200 мкм;
- исключение из каталитического процесса внутридиффузионных стадий;
- синтез *in situ* суперактивных наночастиц катализатора размером 8–100 нм;
- отказ от использования носителей (катализатор и инертный материал в реакционном пространстве не объединены в однородную систему);
- равнодоступность для реагентов активной поверхности.

Процессы окисления и конверсии глицерина являются интересными и перспективными с практической и прикладной стороны [3], а изучение этих процессов в условиях технологии аэрозольного катализа представляет собой несомненный интерес также и для фундаментальной науки.

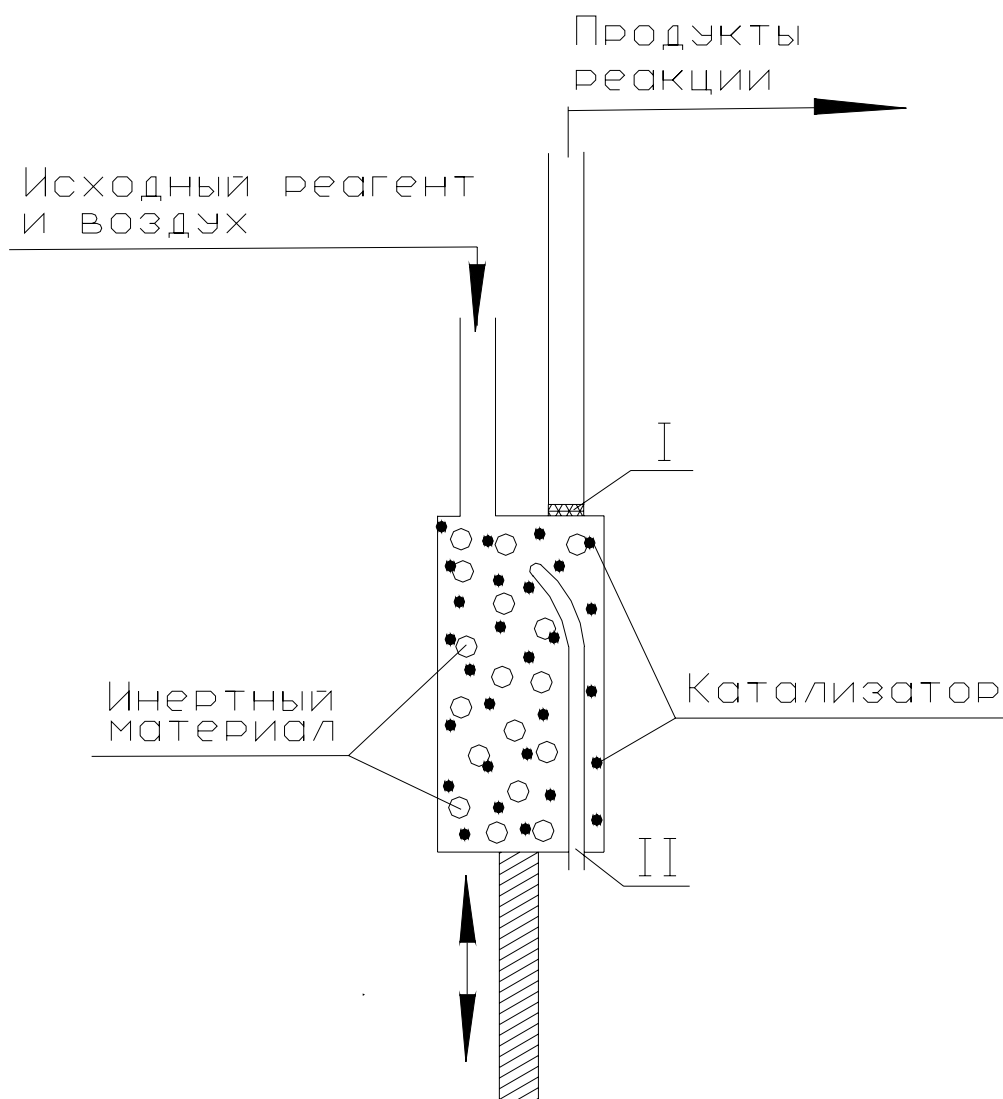


Рис.1. Принципиальная схема реактора AnCVB

В данной работе проведено глубокое каталитическое окисление глицерина на катализаторе оксид железа (III) по технологии аэрозольного катализа [2]. Исследована кинетика и политермия данного процесса. Продукты окисления не содержали CO, что доказано методом газовой хроматографии. Осуществлен процесс парового риформинга (ПР) глицерина. Газообразные продукты ПР воспламенялись, а хроматографический анализ показал наличие водорода (~40%) и оксида углерода (II) (~40%) в них.

- [1] Акасов Р. Куда девать глицерин? // Химия и жизнь.-2011.-№3.-С. 28-32.
 [2] Гликин М.А. Аэрозольный катализ // Теоретические основы химической технологии. - 1996. - Т. 30, № 4.-С. 430-435.
 [3] Kapil Dev Pathak. Catalytic conversion of glycerol to value-added liquid chemicals // Thesis Submitted to the College of Graduate Studies and Research in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science in the Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon, Saskatchewan.-2005.-155 с.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Миргородская Ю. В.¹, Косьянов Д. Ю.²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² НТК «Институт монокристаллов» НАНУ

darina2801@yandex.ru

Получение ультрадисперсных порошков оксида алюминия заданного размера и морфологии, представляющих интерес как исходные материалы для получения прозрачной керамики алюмоиттриевого граната, супертонкого изолятора высокой температуры, полировальных порошков и т.д.

Методы “мягкой химии” являются наиболее перспективными для получения гомогенных ультрадисперсных порошков оксидов различных элементов. Химическое осаждение широко используется для получения гомогенных ультрадисперсных монофазных порошков оксида алюминия Al_2O_3 , т.к. позволяет управлять фазовым составом, морфологией и получать порошки заданного гранулометрического состава.

Исходные нанопорошки Al_2O_3 для получения прозрачной керамики $Y_3Al_5O_{12}$ должны иметь размер частиц порядка 100-200 нм и узкое распределение их по размеру, а также близкую к сферической морфологию частиц.

Целью данной работы являлось получение ультрадисперсных порошков Al_2O_3 и изучение влияния физико-химических условий получения на морфологию и размер частиц порошков.

Порошки Al_2O_3 были получены методом химического осаждения из водных растворов. Осаждение проводилось из растворов сульфатов и нитратов при использовании в качестве осадителя гидрокарбоната или гидроксида аммония (NH_4HCO_3 , NH_4OH).

Установлена зависимость морфологии, гранулометрического состава полученных порошков от природы осадителя, молярного соотношения исходных реагентов (фактор, определяющий pH реакционной смеси), температуры синтеза и времени старения осадков.

Показано, что ключевыми факторами, влияющими на размер частиц, являются температура синтеза и кислотность реакционной среды.

Последующим термическим отжигом прекурсоров при температуре 1200 °С были получены ультрадисперсные порошки $\alpha-Al_2O_3$ со средним размером частиц 70-150 нм и удельной поверхностью $S_{уд} = 8-16 \text{ м}^2/\text{г}$.

Прекурсор и продукты его термического отжига были охарактеризованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, дифференциально-термического, дилатометрического и рентгенофазового анализа.

РАЗВЕДОЧНЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ (РАД) ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ ДИССОЦИАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Михралиева А. А.¹, Бондарев С. Н.², Бондарев Н. В.¹

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Peaks SAS, R&D department, Lyon, France

mialnr@gmail.com

Для работы с большим массивом экспериментальных данных важную роль играют методы многомерного разведочного анализа, применяемые для нахождения связей между переменными в ситуациях, когда отсутствуют или недостаточны априорные представления о природе этих связей.

Вычислительные методы разведочного анализа данных включают основные статистические, а также более сложные, специально разработанные методы анализа, предназначенные для отыскания закономерностей в многомерных данных – факторный анализ, кластерный анализ (древовидная классификация, метод *k*-средних), дискриминантный анализ, канонический анализ, построение деревьев классификации.

Кластерный, дискриминантный и канонический анализ наиболее полно отражают особенности многомерного разведочного анализа в классификации объектов, а факторный – в исследовании взаимосвязи между параметрами.

С помощью методов разведочного анализа [1] выявлены закономерности связи между зависимыми переменными (аквамоляльные стандартные энергии Гиббса ($\Delta G_{d,HA}^{\circ}$) диссоциации уксусной кислоты) и независимыми переменными (физико-химические свойства водно-органических растворителей вода-метанол, вода-этанол, вода-пропан-2-ол: диэлектрическая проницаемость, электроноакцепторные параметры Димрота-Райхардта, электронодонорные параметры Камлета-Тафта и плотность энергии когезии).

Для проверки целесообразности использования факторной модели для анализа зависимости переменных использован критерий сферичности Бартлетта и критерий адекватности выборки Кайзера-Мейера-Олкина (КМО). Факторным анализом выявлены все возможные варианты взаимосвязей между переменными – энергиями Гиббса диссоциации уксусной кислоты и свойствами водно-органических растворителей без разделения их на зависимые и независимые переменные. Факторы выделены методом главных компонент. Число значимых факторов было выбрано равным двум по критерию каменистой осыпи. Факторные нагрузки, интерпретируемые как корреляции между факторами и переменными, были выбраны методом вращения варимакс. Процедура редукции данных позволила выделить два значимых фактора, влияющих на силу уксусной кислоты в водно-органических растворителях *Фактор 1* и *Фактор 2* и сократить число независимых переменных с четырех до двух (E_T^N и δ_N^2).

Для разделения массива данных по константам диссоциации уксусной кислоты на классы, реализованы иерархические методы кластерного анализа:

древовидная кластеризация (агломеративный метод) и дивизивный метод k -средних. Древовидная кластеризация проведена по методу Варда. Выявлено, что определяющим фактором распределения констант диссоциации уксусной кислоты по кластерам является диэлектрическая проницаемость водно-органических растворителей.

При проведении дискриминантного анализа зависимая переменная (константы диссоциации кислоты) имела статус категориальной (умеренно слабая, слабая, очень слабая кислота), а предикторы (независимые переменные) относились к интервальной шкале.

Дискриминантным анализом определены дискриминантные функции, наилучшим образом различающие (дискриминирующие) классы констант диссоциации уксусной кислоты; выявлены предикторы, вносящие наибольший вклад в межгрупповые различия констант диссоциации; проведена оценка точности разделения констант диссоциации на группы.

С помощью канонического анализа оценивалась степень связи между дискриминантными показателями и группами (кластерами).

Точность классификации силы уксусной кислоты на основе дискриминационного и канонического анализа составила 91 %.

Для анализа структуры данных и выведения решающего правила классификации было построено дерево классификации. Процесс построения дерева классификации состоял из четырех основных этапов: а) выбора критерия точности прогноза; б) выбора вариантов ветвления; в) определения момента прекращения ветвления; г) определение оптимального размера дерева.

Получено решающее правило, состоящее из двух этапов и позволяющее квалифицировать уксусную кислоту как умеренно слабую, слабую или очень слабую по значениям диэлектрической проницаемости водно-органических растворителей.

На первом этапе проверяется справедливость неравенства $1/\varepsilon^N \leq 1.665$. Если неравенство выполняется, константы диссоциации классифицируют кислоту как умеренно слабую (pK : 4.76 – 5.71). Если $1/\varepsilon^N > 1.665$, константы диссоциации определяют кислоту как слабую или очень слабую.

На втором этапе для констант, неклассифицированных на предыдущем этапе как константы диссоциации кислоты умеренной силы, проверяется справедливость неравенства $1/\varepsilon^N \leq 2.696$. Если неравенство выполняется, константы характеризуют кислоту как слабую (pK : 5.94 – 7.58). Если $1/\varepsilon^N > 2.696$, константы классифицируют кислоту как очень слабая (pK : 7.02 – 9.91).

Прогностические возможности полученного правила подтверждены на константах диссоциации уксусной кислоты в водно-диоксановых и водно-диметилсульфоксидных растворителях.

[1] Бондарев С.Н., Бондарев Н.В. // Вестник ХНУ имени В.Н. Каразина. 2010. № 932. Выпуск 19 (42). С. 70-85.

[2] Бондарев С.Н., Зайцева И.С., Бондарев Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т.27. №13. С. 36-48.

СОЛЬВАТОХРОМИЯ БЕТАИНОВ. ТЕСТИРОВАНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Мясоедов А. Ю.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
myaso.keo@ua.fm

Важную информацию о характере поверхности материала можно получить исследуя ее полярность. В качестве зонда полярности часто используют молекулы, спектр поглощения которых зависит от среды, что отражается в изменении положения, интенсивности и формы полос поглощения. Чаще всего это органические молекулы, обладающие большим дипольным моментом.

В качестве такого чувствительного молекулярного зонда используют стандартный бетаиновый индикатор Райхардта из-за подходящих спектральных характеристик: полоса поглощения значительно зависит от растворителя и расположена в видимой области.

Для получения обоснованных данных о полярности, необходимо иметь как можно больше информации о самом индикаторе. Поэтому возникает необходимость поиска различных параметров молекул бетаинов и исследования зависимостей спектральных характеристик от этих параметров. Подобную информацию можно получить из квантово-химических расчетов.

Нами были произведены расчеты в различных (полуэмпирических и неэмпирических) квантово-химических методах для молекул бетаинового индикатора и его производных. При этом важнейший вопрос, который рассматривался в работе связан с методологией квантово-химического расчета бетаинов. Современные программные пакеты предлагают обширный набор методов. Классический путь полуэмпирических вычислений спектров, связан с вариантом, при котором оптимизация геометрии производится в малозатратных (AM1, PM3, PM6, RM1) методах, а спектральные характеристики рассчитываются в методе ZINDO. Нами показано, что такой вариант приводит к значительному рассогласованию расчетов основного и возбужденного состояния. Это оказывается существенным именно для бетаинов. Корреляция рассчитанных и экспериментальных сольватохромных эффектов при расчетах по классическому пути (AM1 + ZINDO) меньше ($R^2=0,77$), чем при использовании одного метода и для основного и для возбужденного состояния (например для AM1 $R^2=0,85$). И это не смотря на то, что метод AM1 не предназначен для расчета спектров поглощения.

В целом результаты различных квантово-химических методов были сопоставлены между собой; им была дана оценка применимости к данной задаче.

Второй вопрос, который был рассмотрен в работе, связан с поиском зависимостей между структурными параметрами и свойствами молекул. Проведенное исследование показало, что при переходе от одного растворителя к другому существенно меняется величина диэдрального угла между

пиридиниевой и фенолятной частями, что в свою очередь сказывается на величине дипольного момента системы (рис.1). Таким образом, молекулы бетаина в растворителе подвергаются существенным структурным перестройкам. Это и приводит к значительным (до нескольких сотен нм) спектральным сдвигам (рис.2).

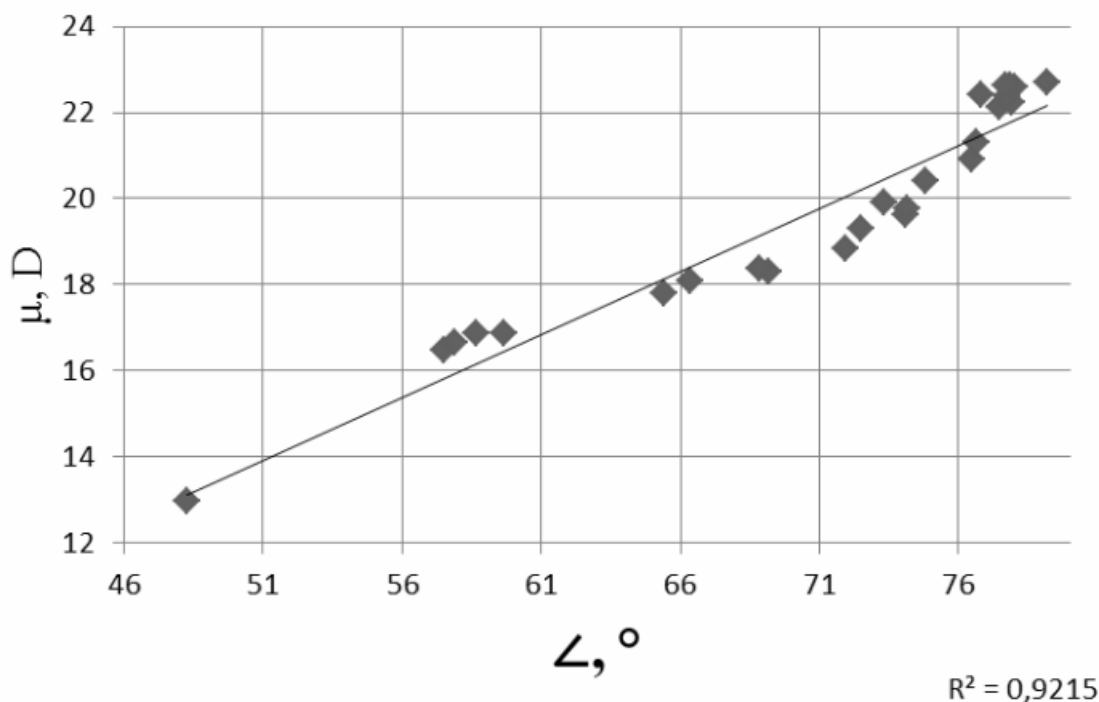


Рис.1 Зависимость между диэдральным углом и дипольным моментом в молекуле бетаина в различных растворителях

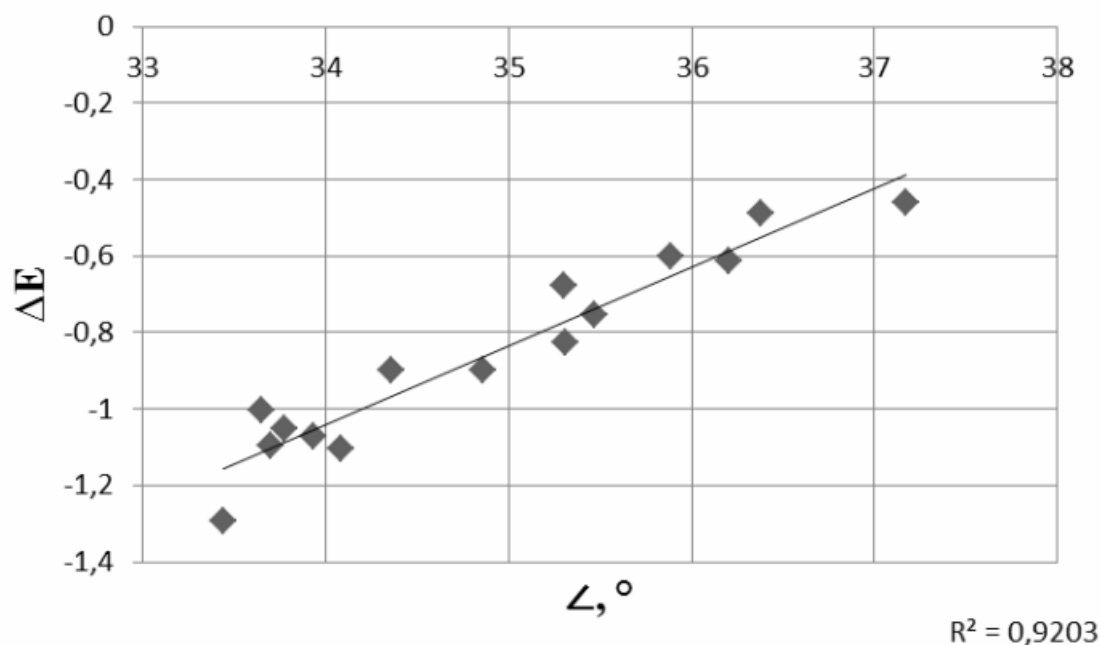


Рис.2 Зависимость между диэдральным углом и спектральным сдвигом относительно вакуума в различных растворителях

МЕТОДЫ ХЕМОМЕТРИКИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ОБРАЗОВАНИЯ КОРОНАТОВ КАЛИЯ

Падалко И. И.¹, Бондарев С. Н.², Бондарев Н. В.¹

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Peaks SAS, R&D department, Lyon, France

igorevna.irinka@yandex.ua

Важность разработки надежных теоретических подходов к анализу, обобщению и прогнозированию устойчивости краун-эфирных комплексов катионов, обусловлена с одной стороны наличием обширного экспериментального материала по термодинамике комплексообразования, трактуемого разными авторами по-разному, а с другой – отсутствием обоснованных критериев выбора оптимального растворителя для управления процессом комплексообразования. Поэтому актуальным является совместное использование статистических, сольватационно-термодинамических и нейросетевых подходов для анализа и прогнозирования термодинамики образования коронатов в водно-органических растворителях.

Множественная линейная регрессия и нейросетевое моделирование применены для анализа и прогнозирования энергии Гиббса (констант) устойчивости комплексов эфира 18-краун-6 с катионами калия в водно-органических растворителях [1, 2].

Для проведения регрессионного анализа использованы данные по энергиям Гиббса образования комплексов LK^+ вода-метанол, вода-пропан-2-ол, вода-ацетонитрил, вода-диоксан и вода-ацетон при 298.15 К с содержанием неводного компонента до 0.5 мол. доли (до области пересольватации, после которой изменяется состав сольватных оболочек реагентов и зависимость ΔG_{LK}° от состава смешанных растворителей имеет нелинейный характер). Для отбора в регрессионное уравнение только значимых независимых переменных использован метод пошагового отбора (включения/исключения).

Для решения задачи регрессии методами нейросетевого моделирования в работе проанализированы сети следующих типов: линейная сеть (ЛС), радиальная базисная функция (РБФ) и многослойный персептрон (МП). Исходный массив данных: зависимые переменные (энергии Гиббса образования коронатов калия) и независимые переменные (свойства растворителей вода-метанол (0-100 % мол. MeOH), вода-пропан-2-ол (0-100 % мол. 2-PrOH), вода-ацетонитрил (0-100 % мол. AN), вода-диоксан (0-40 % мол. DO)) был разбит на три части – обучающую, контрольную и тестовую в соотношении 2:1:1.

Анализ построенных искусственных нейронных сетей (ИНС) показал, что лучшими характеристиками по производительности, точности аппроксимации, способности к обобщению (прогнозированию новых данных) и минимальной ошибке на контрольной выборке обладают многослойные персептроны.

Для прогнозирования термодинамики образования монокоронатов калия в водно-органических растворителях использован обученный персептрон МП

4:4-5-1:1, обладающий наименее сложной архитектурой сети (сеть содержит 4 входных нейрона, пять скрытых и один выходной нейрон)

На основе полученного уравнения множественной линейной регрессии

$$\Delta G_{LK}^{\circ+} = (-35.5 \pm 2.6) + (24.5 \pm 2.6) \cdot \delta_N^2 - (0.9 \pm 0.4) \cdot (1/\epsilon_N)$$

количественно оценено влияние диэлектрической проницаемости и плотности энергии когезии на устойчивость короната калия в водно-органических растворителях. Уменьшение диэлектрической проницаемости и плотности энергии когезии водно-органических растворителей по сравнению с водой способствует увеличению устойчивости монокороната калия ($\Delta \Delta G_{LK}^{\circ+} (1/\epsilon_N) < 0$ и $\Delta \Delta G_{LK}^{\circ+} (\delta_N^2) < 0$). Уменьшение диэлектрической проницаемости в большей мере способствует уменьшению энергии Гиббса сольватации ионов K^+ , чем уменьшению энергии Гиббса сольватации комплексных ионов LK^+ . В то же время образованию полостей в водно-органических растворителях содействует уменьшение плотности энергии когезии, вследствие чего повышается стабилизация растворенных частиц водно-органическим растворителем. Таким образом, влияние когезионных взаимодействий в большей мере проявляется в стабилизации комплексных катионов LK^+ , чем катионов K^+ и лиганда 18C6.

Показано, что выводы, вытекающие из корреляционно-регрессионного анализа, подтверждают результаты сольватационно-термодинамического анализа влияния свойств водно-органических растворителей на устойчивость коронатов калия.

Результаты изменения энергии Гиббса $\Delta G_{LK}^{\circ+}$ устойчивости короната калия, предсказанные персептроном (МП) и уравнением множественной линейной регрессии (МЛР) по свойствам водно-этанольных растворителей, позволяют заключить, что оба метода в пределах изменения логарифма константы комплексообразования $\lg K \pm 0.4$ дают одинаковые прогнозные величины изменения энергии Гиббса устойчивости комплексов. Однако применение многослойного персептрона вместо аппарата множественной линейной регрессии позволяет существенно расширить прогнозирующую способность количественных моделей, в частности, сделать прогноз и оценку его качества не зависящими от конкретной разбивки массива данных на две выборки – до области пересольватации и после области пересольватации, т.е. успешно решать задачи нелинейной аппроксимации данных.

Сочетание возможностей линейной множественной регрессии, сольватационно-термодинамического подхода и многослойных искусственных нейронных сетей персептронного типа позволяет с единых позиций осуществлять количественный анализ и прогноз термодинамических характеристик химических равновесий на основе обработки экспериментальных данных.

[1] Бондарев С. Н., Зайцева И. С., Бондарев Н. В. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 16. С. 15-25.

[2] Бондарев С. Н., Бондарев Н. В. // Вісник Харківського національного університету. 2010. № 932, Вип. 19(42). С. 70-85.

МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ РАОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ В НАБЛИЖЕННІ ПЛАЗМО-ГІДРОДИНАМІЧНОЇ ТЕОРІЇ

Похилко А. В., Рубцов В. І.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна

Miss.delicate@yandex.ua

Розчини електролітів, що являють собою систему зарядів, можна розглядати в плазмopodobному наближенні, оскільки іони, в якості основних структурних одиниць речовини, являються основою плазмового стану речовини. Сукупність таких властивостей іонів, як заряди, радіуси, потенціали іонізації, енергетичні характеристики та інші визначають специфіку їх поведінки, як в розчинах, так і в газоподібному та твердому станах.

Ця концепція отримала розвиток в ряді досліджень, присвячених опису властивостей розчинів електролітів, в тому числі і електропровідності розчинів [1-3]. В роботі проведено вивчення можливості використання плазмо-гідродинамічної теорії для оцінки констант рівноваг в розчинах по даним вимірювання електропровідності розчинів електролітів високих концентрацій, так як в них в найбільшому ступені проявляється зміна іонної концентрації внаслідок асоціації. В теоретичних рівняннях використовується ряд параметрів, що мають строгий фізичний зміст, проте кількісна оцінка таких параметрів (наприклад, маса і розмір сольватованих іонів) ускладнюється. Вивчена можливість оптимізації таких параметрів з метою отримання значень найкращим чином описуючих експериментальні дані. Проведена інтерпретація чисельних значень таких параметрів.

Основне рівняння для теоретичних оцінок електропровідності розчинів електролітів в рамках плазмо-гідродинамічної моделі стану іонів в розчинах електролітів має вид

$$\lambda = \frac{3}{2} \cdot e \cdot F \cdot \exp\left(-\frac{h\omega}{2k_A T}\right) \cdot \left(1,11 \cdot 10^{-12} \cdot N_A \cdot 6\pi\eta r_s \left(1 + \frac{r_s}{r_D}\right)\right)^{-1},$$

де F – число Фарадея, e – елементарний заряд, k_A – стала Больцмана, T – температура в К, η – в'язкість розчинника, N_A – число Авогадро, ω – плазмова частота. Потенціальна енергія взаємодії іонів дорівнює

$$h\omega = \left(\frac{4\pi \cdot Z^2 h^2 \cdot c \cdot N_A}{\mu_0 \cdot 1000}\right)^{1/2},$$

в якому μ_0 – приведена маса несольватованих іонів, радіус сольватованого іона r_s' і приведений радіус $r_{s(прив)}$ сольватованих іонів оцінюється за рівнянням

$$r_s' = \sqrt{\frac{25 \cdot Z_i e \cdot p \cdot h^2 \cdot n_s}{3 \cdot m \cdot l \cdot k_A^2 \cdot T^2}}, \quad r_{s(прив)} = \frac{r_s^{кат} \cdot r_s^{ан}}{r_s^{кат} + r_s^{ан}},$$

де p – дипольний момент молекули розчинника (для води $1,84 \cdot 10^{-18}$ СГС),
 l – дипольна відстань. Дебаївський радіус екранування дорівнює

$$r_D = \left(\frac{1000 \cdot \varepsilon \cdot k_B \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot Z^2 \cdot e^2 \cdot c \cdot N_A} \right)^{1/2}.$$

Концентрація електроліта включена в значення потенціальної енергії взаємодії іонів $h\omega$.

З врахуванням ступеня дисоціації електроліта α узагальнене рівняння для еквівалентної електропровідності має вигляд

$$\lambda = \alpha \cdot \frac{F Z e^3}{4 \varepsilon U^2} \left[\frac{2}{\mu_s} \left(\frac{5}{2} RT - 2 \left(\frac{4 \pi Z^2 e^2 h^2 c N_A}{1000 \mu_o} \right)^{1/2} \right) \right]^{1/2} \cdot \exp \left(- \frac{4 \pi Z^2 e^2 h^2 c N_A}{1000 \mu_o k_A^2 T^2} \right)$$

де U – енергія водневого зв'язку, μ_s – приведена маса сольватованих іонів.

В результаті обробки ряду літературних даних концентраційної залежності електропровідності розчинів електролітів різного валентного типу в широкому діапазоні концентрацій в різних середовищах показана можливість оцінки констант дисоціації електролітів. Це потребує одночасної корекції ряду параметрів (радіусів сольватованих іонів, енергії водневого зв'язку та ін.). Особливі труднощі викликає обробка даних електропровідності розчинів електролітів в змішаних розчинниках внаслідок неоднозначності згаданих параметрів як наслідок вибіркової сольватації іонів. По значенням граничних еквівалентних електропровідностей, які являються параметрами рівняння, тобто при $c=0$, можлива оцінка енергії міжмолекулярної взаємодії в розчиннику відповідно до

$$U = \left[\left(\frac{F \cdot Z \cdot e^3}{4 \cdot \varepsilon \cdot \lambda_o} \right) \cdot \left(\frac{5}{2} \mu_s RT \right)^{1/2} \right]^{3/2}$$

[1] Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В. Плазмopodobное состояние растворов электролитов и диссипативные процессы // Доклады АН СССР. 1989. Т. 308. №2. С. 397-400.

[2] Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В. Электропроводность растворов и кинетическое уравнение Больцмана // Журнал физической химии. 1990. Т.64. №1. С. 88-94.

[3] Ангапов В.Д., Танганов Б.Б. Модель процесса переноса количества заряда – электрическая электропроводимость растворов хлороводорода в н-спиртах // Успехи современного естествознания. 2010. №5. С.43-52.

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ ГЛИНА-ВОДА

Прищепя І. М., Пахомова В. М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

xtkm@kpi.ua

Для отримання дисперсних систем із заданими експлуатаційними властивостями та управління цими властивостями необхідно вивчити закономірності структуроутворення в початковий період із моменту взаємодії твердих і рідких дисперсних фаз і до завершення фазових переходів [1].

Дослідження процесів структуроутворення в дисперсіях глинистих мінералів показали, що найхарактернішою ознакою таких коагуляційних структур є формування просторового каркаса з частинок дисперсної фази, яке здійснюється завдяки дії сил тяжіння, сил Ван-дер-Ваальса і сил електростатичного відштовхування, сумарний вплив яких забезпечує стійкість структур, що утворюються, при обов'язковому збереженні тонких залишкових прошарків дисперсійного середовища.

Глинисті мінерали належать до групи силікатів з псевдогексагональним розташуванням основ кремнійкисневих тетраедрів, сполучених з алюмокисневими октаедрами; вони звичайно зустрічаються у вигляді частинок колоїдного розміру і мають здатність утворювати коагуляційні структури в полярних середовищах. Найбільш послідовно механізм структуроутворення глинистих мінералів в різних за хімічною природою середовищах був розкритий в роботах М. М. Круглицького на основі повного структурно-механічного аналізу систем [1].

У даній роботі за допомогою реологічних досліджень були вивчені процеси структуроутворення в дисперсних системах на основі глинистих мінералів і водного середовища. Як об'єкти дослідження були вибрані глини каолінова та монтморилонітова родовищ України. Вони мають наступний хімічний склад - каолінова глина: SiO_2 - 46,18; Al_2O_3 - 38,35; в.п.п. – 13,41; інші – 2,06%; монтморилонітова глина: SiO_2 - 48,95; Al_2O_3 - 9,28; CaO – 16,1; Fe_2O_3 – 3,89; в.п.п. – 15,6; інші – 6,24%.

За структурно-механічними параметрами, не зважаючи на різницю кристалохімічної будови, глинисті суспензії на основі як каолініту, так і монтморилоніту відносяться до IV структурно-механічного типу, відмітною особливістю якого є розвиток пластичних деформацій, вони нестійкі, мають добру текучість [2].

Грунтуючись на даних попередніх розробок з цієї проблеми, ми досліджували структуроутворення дисперсних систем із співвідношенням компонентів (глина/вода) в межах - 57,14/42,86; 50/50; 44,4/55,6; 40/60 в.ч. відповідно. Реологічні криві в'язкості $\eta_m = f(D_r)$ знімали на ротаційному

віскозиметрі «Реотест–2» в діапазоні градієнтів швидкості зсуву $0,16 \div 656 \text{ c}^{-1}$, при постійній температурі $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Так, для системи глина монтморилонітова – вода найміцніші коагуляційні структури з тиксотропними властивостями утворюються при співвідношенні глина - вода 57,14/42,8 і 50/50 % відповідно. Для каолінової глини характерне утворення тиксотропних коагуляційних структур у всьому інтервалі розбавлень, проте, яскраво вираженими тиксотропними властивостями володіє система зі вмістом компонентів 50/50 %.

гідно Рейнеру [3] характеристики міцності коагуляційно-тиксотропних структур, що утворюються, можна оцінити за в'язкістю практично незруйнованої η_0 і в'язкістю повністю зруйнованої структури η_m , тобто, отриманням величини η_0/η_m . В даному дослідженні ми визначаємо величини $\lg \eta_0 - \lg \eta_m$, що, власне, абсолютно не спотворює результат. Як відомо, чим більше різниця $\lg \eta_0 - \lg \eta_m$, тим міцніше така структура [2]. Результати вивчення композицій глина – вода наведені в таблиці 1.

Табл. 1. Залежність міцності системи глина – вода від ступеня розбавлення

Глина	Співвідношення глина-вода	В'язкість		
		$\lg \eta_0$	$\lg \eta_m$	$\lg \eta_0 - \lg \eta_m$
Каолінова	57,14/42,86	2,1	0,2	1,9
	50/50	2,08	0,2	1,88
	44,4/55,6	1,8	0,0	1,8
	40/60	1,3	0,2	1,5
Монтморилонітова	57,14/42,86	3,6	1,6	2,0
	50/50	4	2,11	1,89
	44,4/55,6	3,0	1,22	1,78
	40/60	2,5	0,84	1,66

З даних таблиці видно, що в досліджуваному інтервалі розбавлень найміцніша структурна сітка властива системам при співвідношеннях глина – вода 57,14/42,86 і 50/50 для глини монтморилонітової та 50/50 для каолінової.

Таким чином, на підставі аналізу реологічних досліджень водних суспензій каолінової і монтморилонітової глин можна зроблено висновок, що процеси структуроутворення в даних суспензіях залежать не тільки від природи дисперсної фази, але і від ступеня розбавлення системи.

[1] Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. – К.: Наукова думка, 1976 – ч.1. - 268 с.

[2] Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. – К.: Наукова думка, 1968 – 320 с.

[3] Рейнер М. Деформация и течение. – М.: Изд-во нефт. и горно-топл. лит-ры, 1963. – 381 с.

СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Проскурин Н. Н., Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Богоявленская Е. В.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
proskurin_mukola@mail.ru

Интенсивное развитие микроэлектронных систем, таких как локальные, радарные и телекоммуникационные сети, требует внедрения в их структуру миниатюрных, многофункциональных и легко управляемых сверхвысокочастотных устройств. В последнее время резко возрос интерес к магнитоэлектрическим материалам, в которых под действием магнитного поля возникает электрическая поляризация и наоборот.

Для создания устройств с вышеупомянутыми свойствами необходимо использовать вещества с нелинейными физическими свойствами, но в большинстве материалов магнитоэлектрические эффекты возникают лишь при низких температурах, а сами материалы достаточно дороги, поэтому все большее распространение получают композиционные материалы, в частности, слоистые структуры, включающие магнитную и диэлектрическую компоненты.

Среди существующих способов формирования слоистых структур наибольшее распространение получили методы вакуумного напыления и прессования, но они характеризуются использованием габаритного, дорогостоящего оборудования и не позволяют получать равномерные по толщине покрытия с высокой адгезией к металлической подложке.

Нами предложен двухстадийный электрохимический процесс [1], который дает возможность формировать слоистые покрытия активными диэлектриками необходимой толщины на вентильных металлах с высокой адгезией: вначале методом микродугового оксидирования из щелочного раствора формируется слой с магнитными свойствами путем заполнения пористой матрицы оксида дисперсными частицами феррита ($ZnO \cdot Fe_2O_4$). Формовочная зависимость для оксида алюминия в щелочной среде (рис. 1, кривая 1) имеет классический вид с тремя областями, добавление дисперсного материала (рис. 1, кривая 2) не изменяет характер зависимости, но приводит к увеличению напряжения искрения, что вероятно объясняется включением феррита в матрицу.

Последующий слой сегнетоэлектрика ($Ba_x Sr_{(1-x)} Ti_y Zr_{(1-y)} O_3$) синтезируют электрофоретическим методом из оксалатного раствора. Масса осадка линейно зависит от напряжения и времени (рис. 2).

После синтеза осадок подвергали термической обработке ($t = 40-50^\circ C$), что позволило получать плотные покрытия с высокой когезией.

При помощи сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 40XVP было установлено, что полученные покрытия магнитным и диэлектрическим материалом равномерны по толщине и обладают высокоразвитой поверхностью (Рис. 3).

Таким образом, предложенная электрохимическая методология позволяет формировать слоистые структуры активных диэлектриков необходимой толщины с высокой адгезией к металлу.

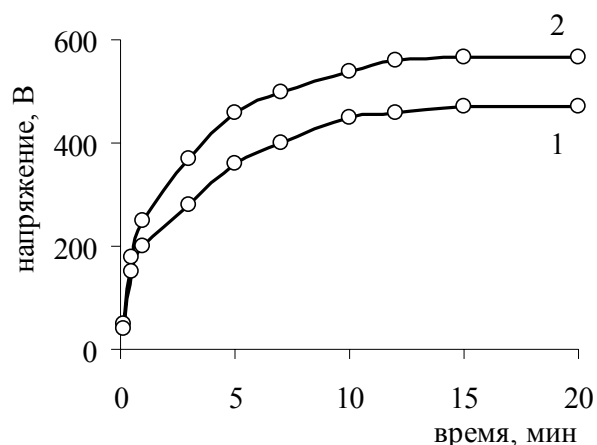


Рис. 1. Залежності змінення напруги від часу для сплаву алюмінія в розчині 0,17М КОН (1) і з додаванням дисперсних частинок ферриту (2)

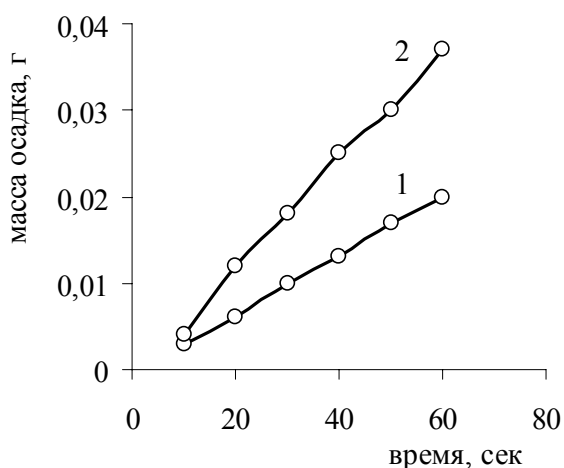


Рис. 2 Залежність росту маси осаду від часу процесу при напругі 30 В (1) і 60 В (2) в розчині 0,1 М оксалатної кислоти з додаванням дисперсних частинок сегнетоелектрика

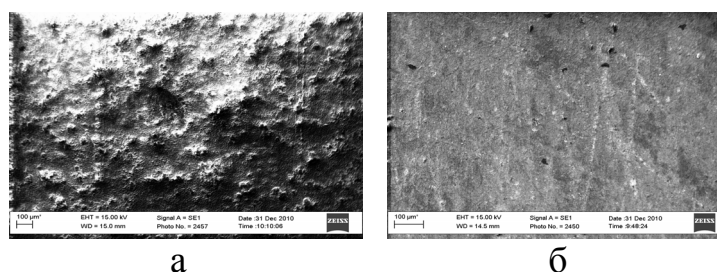


Рис. 3 Мікрофотографії морфології поверхні покриттів: феррит (а) і сегнетоелектрик (б)

[1] Пат. на корисну модель 66123 Україна, МПК С25D 11/00. Спосіб створення магнітоелектричних покриттів шаруватої структури / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Лісачук Г.В. та ін. – и 201106713, заявл. 30.05.2011; опубл. 26.12.2011; Бюл. № 24.

ТЕМПЛАТНИЙ СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ СТРУМОПРОВІДНИХ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАМІНОАРЕНІВ У МАТРИЦЯХ СТИРОМАЛЮ

Рій У. І., Горбенко Ю. Ю., Опря В. А., Дутка В. С., Аксіментьєва О. І.

Львівський національний університет імені Івана Франка

bloofer-lady@i.ua

Струмопровідні плівкові композити на основі спряжених поліаміноаренів і еластичних полімерних матриць є представниками нового типу композиційних матеріалів, у яких на відміну від традиційних металічних наповнювачів (струмопровідних компонентів) використовуються спряжені полімери з власною електронною провідністю. На відміну від відомих методів формування композитів шляхом механічного диспергування компонентів, у даній роботі застосовано метод синтезу полімер-полімерних композитів «*in situ*» з використанням «м'яких темплатів». Цим методом отримують полімер-полімерні композити з упорядкованою структурою, а також нанорозмірні композити, які не можна отримати з готових полімерів внаслідок нерозчинності одного з них. Спряжені поліаміноарени – поліанілін і його похідні, нерозчинні у воді та у більшості органічних розчинників, проте характеризуються власною електронною провідністю. М'якими темплатами для синтезу поліаміноаренів можуть бути макромолекули поліакрилатів, здатних утворювати з аміноаренами досить стійкі молекулярні комплекси [1, 2], а також виступати у ролі легуючих агентів спряженого полімерного ланцюга. Перспективною матрицею для застосування у композитах може бути кополімер стирену з малеїновим ангідридом (стиромаль) – відомий плівкоутворювач, що широко використовується у лакофарбній промисловості. Метою роботи стало дослідження можливості одержання електропровідних полімерних композитів на основі стиромалю як полімерної матриці і спряжених поліаміноаренів (поліортотолуїдину, поліортоанізидину, поліаніліну) як електропровідних полімерних наповнювачів, використовуючи метод окисної полімеризації аміноаренів у розчині (гелі) стиромалю.

Кінетичні дослідження проводили за зміною оптичної густини реакційної суміші в залежності від часу полімеризації за допомогою фотокolorиметра КФК-3 у кварцових кюветах на постійній довжині хвилі 440 нм. Для вивчення морфології плівок застосовували мікроскоп “Micromed” з цифровою фотокамерою „Nicon-2500”, збільшення 600 і 1200 разів. Вимірювання питомої провідності здійснювали двох-контактним методом згідно [2].

В процесі формування полімер-полімерних композитів полімеризаційним методом можливі різноманітні механізми утворення і самоорганізації електропровідної фази, яка складається з фрагментів спряжених поліаміноаренів. Використані в роботі аміноарени відрізняються наявністю та природою замісника бензольного кільця, при цьому замісник розташований в орто-положенні по відношенню до аміногрупи.

Встановлено, що часова залежність нагромадження полімеру в процесі окисної полімеризації аміноаренів характерна для автокаталітичних процесів.

Введення у реакційну суміш невеликих кількостей стиромалю суттєво впливає на кінетику окисної полімеризації, зменшуючи початкову константу швидкості майже втричі, ймовірно, внаслідок взаємодії аміноарену з кислотними групами макроланцюгів стиромалю та його закріплення на поверхні фібрил, що зменшує здатність мономеру до окиснення. Концентраційна залежність питомого опору композитів має перколяційний характер [3] і за наявності понад 10 мас.% поліаміноарену опір композитів зменшується на 8-9 порядків порівняно з опором стиромалю. На основі температурної залежності провідності знайдено, що наявність стиромалю не змінює її напівпровідникового характеру, проте спричиняє зростання енергії активації перенесення заряду від $E = 0,30 \pm 0,02$ eВ (100 % поліортотолуїдину) до $E = 0,78 \pm 0,04$ eВ (50 % поліортотолуїдину, 50% стиромалю).

В кожному окремому випадку існує оптимальна концентрація поліаміноарену, при якій відбувається максимальна взаємодія електропровідного полімеру із стиромалем. Природа цієї взаємодії доволі складна, але можна припустити, що матриця стиромалю виступає «м'яким шаблоном або темплатом» при формуванні композиційного матеріалу. Молекули мономеру – аміноарену – містять в своїй структурі аміногрупу з основними властивостями, отже можлива взаємодія аміногруп поліаміноарену з кислотними групами малеїнового ангідриду. Внаслідок такої взаємодії утворюється композиційна структура, де електропровідний полімер формується «від» початково прищепленого до матриці стиромалю фрагмента і утворює власну дендритну сітку.

Згідно даних оптичної мікроскопії електропровідний полімер у матриці стиромалю формує власні канали провідності, які контактуючи між собою, забезпечують підвищену провідність композитів порівняно з матрицею стиромалю. Отримані композити можуть бути використані для отримання нових матеріалів сучасної електроніки – антистатичних покриттів, гнучких екранів, сенсорів та ін.

[1] Smirnov M.A., Bobrova N.V., Dmitriev I.Yu, Bukolšek V., Elyashevich G.K. Electroactive Hydrogels Based on Poly(acrylic acid) and Polypyrrole // Polymer Science, Ser. A. – 2011. – Vol. 53, No.1. – P. 67-74.

[2] Aksimentyeva O.I., Konopel'nik O.I., Martiniyk G.V., Yurkiv V.V., Shapovalov V.A. Percolation phenomena and spin dynamics in PANI-PMMA blends. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. – 2007. – Vol. 468. – P.309 - 316.

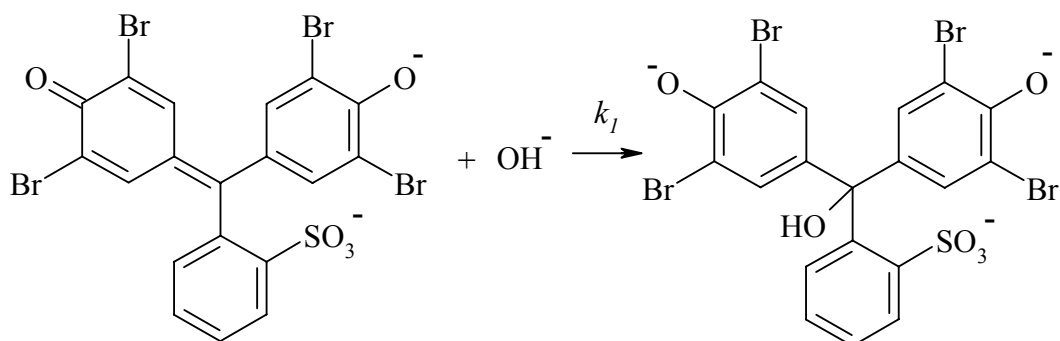
[3] Тарасевич Ю.Ю. Перколяция. Теория. Приложение. Алгоритмы. М. : Химия. – 2002. – С. 110.

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРАСИТЕЛЕЙ БФС И ФФ С ГИДРОКСИД ИОНОМ

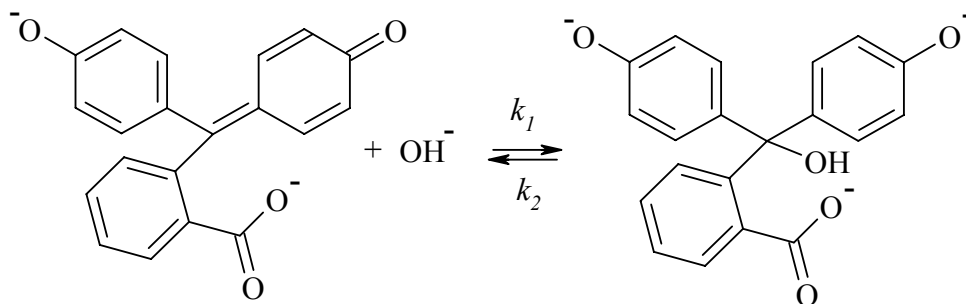
Рощина Е. В., Лагута А. Н., Барабаш Е. А., Ельцов С. В.
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
eltsov@univer.kharkov.ua

Проведено исследование влияния индивидуальных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их смесей на скорость реакции бромфенолового синего (БФС) и фенолфталеина (ФФ) с гидроксид ионом при $t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Протекание данных реакций сопровождается уменьшением интенсивности окраски раствора, что позволяет рассчитывать константы скорости реакции по данным зависимости светопоглощения растворов во времени. Для измерений светопоглощения был использован спектрофотометр СФ-46 с термостатируемой кюветой.

Эксперимент проведен при значении рН раствора, равном 12.6. Оба исследованных красителя при данном значении рН находятся в растворе в виде двухзарядных анионов. Взаимодействие БФС с гидроксид ионом происходит практически необратимо в соответствии с приведённой ниже схемой:



В отличие от БФС в реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом достигается равновесное состояние, в котором скорости процессов образования карбинола и его распада равны:



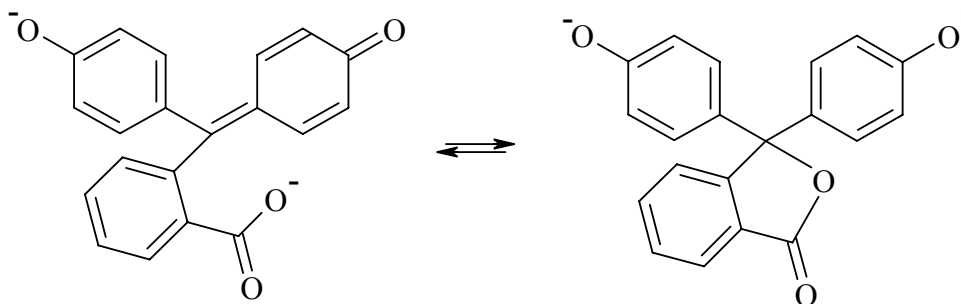
Определены константы скорости обесцвечивания БФС в растворах, содержащих мицеллы ПАВ различного типа: неионогенных ПАВ Тритон X 100

(ТХ-100) и Бридж-35, катионного – цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ), а также анионного – додецилсульфата натрия (ДСН) и цвиттерионного – 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната (ПС). Кинетическое исследование реакции взаимодействия ФФ с гидроксид ионом было проведено в таких мицеллярных средах: ТХ-100, а также смесях ТХ-100 – ДСН, ТХ-100 – ПС, ТХ-100 – ЦТАБ, ТХ-100 – Бридж-35.

Установлено, что скорость реакции обесцвечивания БФС в растворе, содержащем индивидуальные ТХ-100 или Бридж-35, вначале незначительно увеличивается, а дальнейшее возрастание концентрации ПАВ приводит к уменьшению скорости реакции. Присутствие мицелл как ДСН, так и ПС практически не влияет на скорость обесцвечивания БФС в щелочном растворе. Цетилтриметиламмоний бромид резко замедляет протекание данной реакции. Это наблюдается даже в тех случаях, когда его концентрация значительно ниже ККМ, а также при его нахождении в составе смешанных мицелл с ТХ-100.

Для взаимодействия фенолфталеина с гидроксид ионом установлено, что в присутствии мицелл ТХ-100, а также в смешанных мицеллах ТХ-100 – ДСН, ТХ-100 – Бридж-35, ТХ-100 – ПС скорость реакции обесцвечивания практически не изменяется.

В смеси ТХ-100 – ЦТАБ при достижении мицеллярных концентраций ЦТАБ, происходит резкое снижение интенсивности поглощения раствора, вероятно, связанное с равновесным образованием бесцветного лактона, происходящем в соответствии со схемой:



При этом оставшаяся в растворе исходная форма ФФ обесцвечивается с такой же скоростью, как и в предмицеллярной области концентраций ЦТАБ.

Таким образом, установленные кинетические закономерности реакций обесцвечивания бромфенолового синего и фенолфталеина, которые находятся в растворе в виде двухзарядных анионов, являются подобными в системах, содержащих мицеллы ДСН, и резко различаются в системах, содержащих мицеллы ТХ-100 и ЦТАБ.

ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ НОСІЯ НА АКТИВНІСТЬ НАНЕСЕНИХ Pt, Pd КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ H₂, CO

Сафонова В. В., Іщенко О. В., Лісняк В. В., Яцимирський А. В., Болдирєва О. Ю.
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
lisnyak@chem.univ.kiev.ua

Реакції каталітичного окиснення H₂ та CO представляють значний науково-практичний інтерес оскільки лежать в основі технологічних процесів альтернативної водневої енергетики [1] та сучасних методів газоочистки, що націлено на нейтралізацію токсичних речовин у складі промислових викидів. Відомо, що високодисперсні частинки платинових металів нанесені на інертні носії проявляють високу активність у реакціях каталітичного окиснення H₂ та CO. Разом з тим перспективними є каталізатори, носій в складі яких не є інертним та проявляє певну каталітичну активність. З цього погляду використання складних оксидів, зокрема фосфатів перехідних металів (ФПМ), кристалічні матриці яких можуть стабілізувати різні *red-ox* стани перехідних металів (ПМ), в якості носіїв платинових металів та активного компоненту каталітичних систем представляє інтерес. Однак каталітичну активність таких систем в реакціях повного окиснення практично не досліджено.

В даній роботі проведено дослідження каталізаторів на основі дифосфатів та ортофосфатів перехідних металів, зокрема Nb, Ta, Re, Mo, W, що промотовано невеликими кількостями Pt або Pd, в реакції окиснення H₂, CO. Зразки готували просочуванням відповідних фосфатів розчинами H₂PtCl₆ або PdCl₂ із розрахунку на 0,1 та 0,5% мас. нанесеного платинового металу в складі каталізатора з наступним відновленням зразків у тоці водню протягом 1 год. при 673 К. Для порівняння каталітичної активності одержаних зразків з активністю традиційних нанесених Pt(Pd) каталізаторів, цим же методом були приготовані зразки Pt(Pd)/α-Al₂O₃ з такою ж кількістю нанесеного платинового металу. Каталітична активність вивчалася у реакціях окиснення H₂, CO киснем в проточному реакторі при атмосферному тиску у надлишку кисню (H₂:O₂ = 1:20 в Ar, H₂:CO = 2:20 в He). Склад реакційної суміші визначали хроматографічним методом.

Питому поверхню ($S_{\text{пит}}$) вимірювали методом теплової десорбції аргону. Каталізатори досліджували методами ТПВ H₂, РФЕС та ТЕМ. $S_{\text{пит}}$ систем Pt(Pd)/ФПМ складала 1,0–2,0 м²/г, $S_{\text{пит}}$ традиційних каталізаторів Pt(Pd)/α-Al₂O₃ становила 3,6 м²/г. За даним ТЕМ серед досліджених каталізаторів найменший розмір нанесених частинок платини та паладію ~5 нм спостерігається для Pt(Pd)/WP₂O₇. Нами показано, що каталітична активність систем Pt(Pd)/ФПМ, де ФПМ = MP₂O₇ (M = W, Mo, Re, Nb, Ta); MPO₅ (M = Nb, Ta); MoP₃O₉ та M^IMoP₂O₇ (M^I = Na, K, Rb, Cs) в реакції окиснення H₂, CO переважає таку каталізаторів Pt(Pd)/α-Al₂O₃. Каталітична активність зменшуються в рядах: 1) WP₂O₇ > NbP₂O₇ ≈ MoP₂O₇ > ReP₂O₇ > TaP₂O₇ (в реакціях окиснення H₂ та CO); ряд зберігається для нанесених Pt(Pd) каталізаторів, серед яких платиновмісні

зразки є більш активними в окисненні H_2 , а паладійвмісні в окисненні CO ; 2) $Pt(Pd)/MP_2O_7$ ($M = W, Mo, Re, Nb, Ta$) $>$ $Pt(Pd)/MPO_5$ ($M = W, Mo, Nb, Ta$) $>$ $Pt(Pd)/MoP_3O_9$ $>$ $Pt(Pd)/NaMoP_2O_7$ $>$ $Pt(Pd)/KMoP_2O_7$ $>$ $Pt(Pd)/RbMoP_2O_7$ $>$ $(Pt/Pd)/CsMoP_2O_7$ $>$ $Pt(Pd)/\alpha-Al_2O_3$ (у реакції окиснення H_2). Встановлено, що ступінь відновлення каталізаторів при ТПВ H_2 корелює із каталітичною активністю зразків. Серед зразків WP_2O_7 , MoP_3O_9 та $NaMoP_2O_7$ з нанесеними (Pt/Pd) найвища ступінь відновлення притаманна WP_2O_7 , найменша $NaMoP_2O_7$.

Методом РФЕС у складі приповерхневого шару каталізаторів встановлено наявність частково-відновлених станів ПМ. Найбільший вміст частково-відновлених станів спостерігається для WP_2O_7 , що спричиняє виникнення кисневих дефектів на яких відбувається активація кисню. Таким чином, здатність до відновлення ФПМ, обумовлює високу активність каталізаторів в реакціях повного окиснення.

Досліджено кінетичні закономірності реакції окиснення H_2 на типових представниках різних класів фосфатів. Визначено кінетичні параметри реакції використовуючи кінетичну схему [3], що відповідає механізму Ілі-Ріділа та добре описує одержані експериментальні дані. Встановлено, що найменші значення енергії активації властиві каталізаторам $Pt(Pd)/WP_2O_7$.

[1] J.C.Kotz, P. Treichel, J.R.Townsend. Chemistry and chemical reactivity. Brooks-Cole. 2011.

[2] A.K.Chakraborty, K.-H.Klatt, R.Konrad, J.Rohde, H.Wenzl, US Patent 5198405. 1993.

[3] Г.И.Голодец, Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Наукова думка. 1977.

КАТАЛИЗ РАСПАДА КУМИЛГИДРОПЕРОКСИДА В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА МЕДИ (II)

Селедцов А. С., Рулева К. В., Ракша Е. В.

Донецкий национальный университет

elenaraksha411@gmail.com

Целью работы было установление кинетических параметров каталитического распада кумилгидропероксида (ROOH) в присутствии ацетата меди (II) в ацетонитриле. Кинетику реакции изучали в температурном интервале 299-318 К в условиях избытка гидропероксида ($[ROOH]_0 = 1,5 \cdot 10^{-1}$ моль·дм⁻³ и $[Cu(CH_3COO)_2] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³). Реакцию проводили в стеклянном термостатируемом реакторе. Исходные растворы гидропероксида и катализатора, а также реакционную смесь продували аргоном.

Кинетические кривые реакции распада ROOH в этих условиях описываются уравнением для реакций первого порядка. Показано сохранение эффективности каталитического действия $Cu(CH_3COO)_2$ в реакции распада кумилгидропероксида в ацетонитриле: после полного расходования ROOH в реакционную смесь вводили его новую порцию, при этом распад ROOH наблюдали с аналогичной скоростью (Рис. 1).

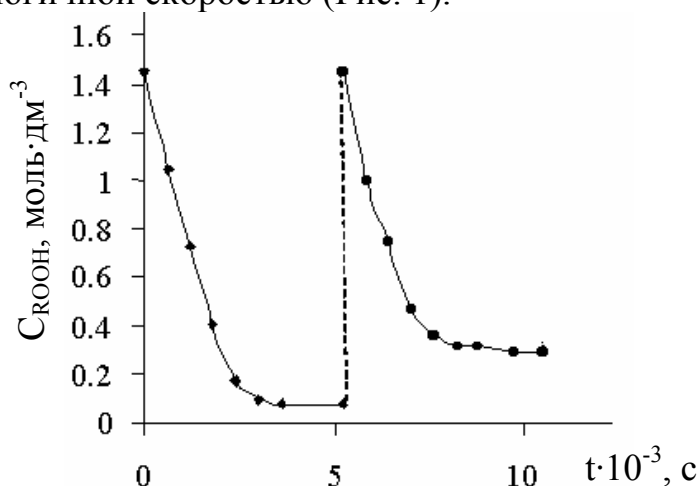


Рис. 1. Кинетические кривые каталитического распада кумилгидропероксида в присутствии $Cu(CH_3COO)_2$ при 313К ($[ROOH]_0 = 1,46 \cdot 10^{-1}$ моль·дм⁻³, $[Cu(CH_3COO)_2]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³)

Исследовано влияние температуры на кинетику каталитического распада гидропероксида кумила в ацетонитриле. Эффективные константы скорости реакции для исследуемого интервала температур ($k_{эф}$) представлены в табл. 1. Для данной системы величина суммарной энергии активации составляет 73 кДж·моль⁻¹. Таким образом, использование $Cu(CH_3COO)_2$ позволяет снизить активационный барьер реакции распада кумилгидропероксида на 55 кДж·моль⁻¹ по сравнению с его термическим распадом, для которого энергия активации в ацетонитриле составляет 130 кДж·моль⁻¹ (по данным работы [1]).

Табл. 1. Эффективные константы скорости реакции каталитического распада кумилгидропероксида в присутствии $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

T, K	299	303	308	313	318
$k_{\text{эф}} \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	$6,51 \pm 0,04$	$9,22 \pm 0,07$	$15,5 \pm 0,2$	$29,0 \pm 0,2$	$36,0 \pm 0,2$

Для каталитического распада гидропероксидов в присутствии металлов переменной валентности предполагается механизм, включающий образование комплекса между гидропероксидом и катализатором [2]. Выполнено молекулярное моделирование ассоциативных взаимодействий гидропероксида кумила с ацетатом меди. Предложена структура комплекса гидропероксид-катализатор, образование которого приводит к активации пероксидной связи.

[1] Molecular modelling of aralkyl hydroperoxides homolysis / M.A. Turovsky, O.V. Raksha, I.O. Opeida, O.M. Turovska // Oxidation Communications. – 2007. – Vol. 30, No 3. - P. 504–512.

[2] Скибида И.П. Кинетика и механизм распада органических гидроперекисей в присутствии соединений переходных металлов / И.П. Скибида // Успехи химии. – 1975. – Т. 44, Вып. 10. – С. 1729-1747.

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПОЛІАНІЛІН-ПАЛАДІЄВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ В РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ МЕТАНОЛУ

Семенюк Ю. Я., Перевізник О. Б., Ковальчук Є. П.
Львівський національний університет ім. І. Франка
SemenyukYu@gmail.com

Сучасний розвиток енергетичних технологій ставить перед науковцями нові задачі по створенню компактніших та більш екологічних джерел енергії, ніж існуючі. Одним із шляхів вирішення даного питання є розробка прямих паливних елементів, які б відповідали всім вищенаведеним вимогам.

Зокрема, прямий паливний метанольний елемент вигідно вирізняється на цьому фоні завдяки своїй простоті, доступності палива, та екологічності.

Нашим завданням було розробити анодний матеріал на основі поліанілін-металонаповнених наноккомпозитів для окислення метанолу.

В даній роботі застосовано альтернативний підхід до даної реакції, з використанням лужного середовища, яке, згідно літературних джерел, дозволяє отримати більшу густину струму та значно вищу абсорбцію Гідрогену до поверхні, порівняно з кислим середовищем. Однак, перешкодою є утворення карбонату за реакцією $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, тому в робочих моделях рекомендовано використовувати розчини солей Na_2CO_3 , Na_3PO_4 з $\text{pH} \geq 13$

З метою вивчення впливу різних анодних матеріалів на реакцію окислення метанолу було проведено дослідження з стаціонарними, високодисперсними та модифікованими поліаніліновою плівкою та композитами електродів.

Як видно з *Рис. 1б*, при $-0,2$ В на ЦВА немодифікованого платинового електроду з'являється пік окислення метанолу до CO_2 та H_2O .

При модифікації даного електроду поліаніліновою плівкою спостерігаємо картину, яка зображена на *Рис. 1г*. Відбувається деградація струмів, що можна пояснити тим, що у лужному середовищі поліанілін втрачає провідність.

При модифікації платинового електроду композитним матеріалом, що складається з поліанілінової матриці, в яку інкорпоровано наночастинки Pd та Ru, найкращим результатом володіє композит, у якому наночастинки Pd та Ru знаходяться у співвідношенні 5:1, спостерігається зростання струмів окислення майже на порядок (*Рис 1д та 1е*), що свідчить про достатню ефективність даного композиту.

Отже, можна зробити висновок, що поліанілін слугує матрицею-реплікатором для синтезу активних структур Pd-Ru в кислому середовищі. Фактично, композит PANI-Pd-Ru дозволяє досягнути високих струмів окислення метанолу на 1 мг Pd-Ru наночастинок.

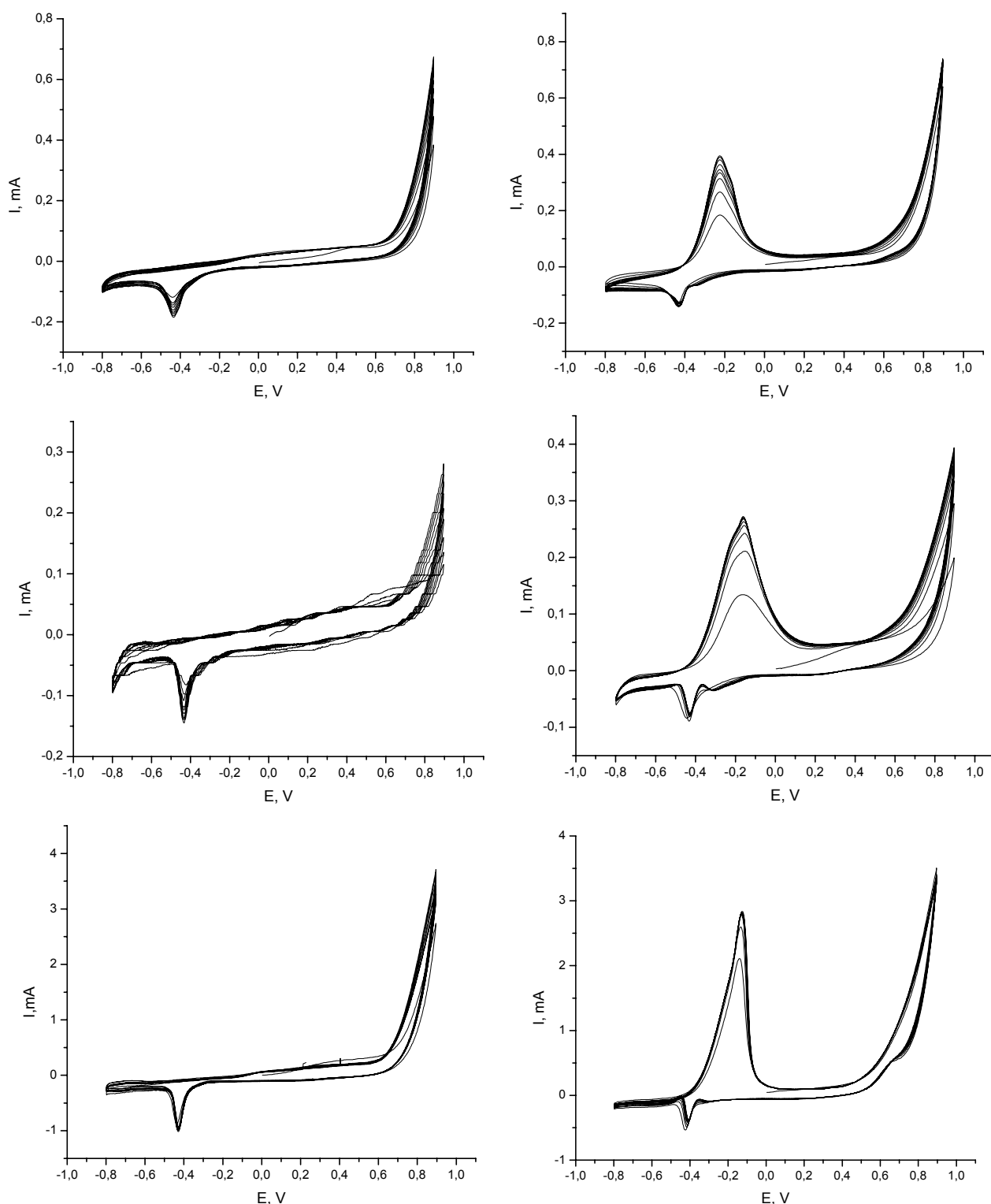


Рис. 1. ЦВА Pt електрода: а) немодифікованого, в середовищі 0,5 М NaOH; б) немодифікованого, в середовищі 0,5 М NaOH та присутності 3% CH₃OH; в) модифікованого плівкою поліаніліну, в середовищі 0,5 М NaOH; г) модифікованого плівкою поліаніліну, в середовищі 0,5 М NaOH та присутності 3% CH₃OH; д) модифікованого композитом PANI-Pd-Ru, в середовищі 0,5 М NaOH; е) модифікованого композитом PANI-Pd-Ru, в середовищі 0,5 М NaOH та присутності 3% CH₃OH.

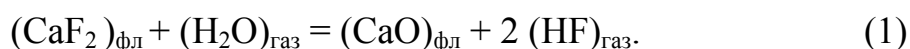
РІВНОВАГА У СИСТЕМАХ «ГАЗОВА ФАЗА – ФТОРИДНО-ОКСИДНИЙ РОЗПЛАВ»

Сичук І. В., Андрійчук О. П., Червонюк В. В.

Одеський національний політехнічний університет

kozuhkar-vladimir@yandex.ru

Вивчення рівноваг у системах «газова фаза – фторидно-оксидний розплав», пов'язаних з умовами переходу водню в метал, має безпосередній практичний інтерес. Термодинамічний аналіз реакцій взаємодії пари води із флюсами електрошлакового переплаву (ЕШП) показує, що в переважній більшості випадків склад рівноважної газової фази, яка складається із суміші H_2O і HF , визначається ступенем протікання пірогідролізу фториду кальцію:



Параметри цих основних взаємодій розглянуті раніше й представлені в роботі [1].

Як об'єкти розгляду були обрані ряд флюсів, що відрізняються як по набору компонентів, так і по їхньому кількісному співвідношенню.

Результати розрахунків складу рівноважної газової фази над флюсами при різних температурах зведені в таблиці.

Із зіставлення отриманих результатів треба, що взаємодія флюсу АНФ-1 з водяними парами супроводжується зростанням P_{HF} від 0,2 до 0,8 атм при переході від 1400 до 1800 °С.

Взаємодія флюсів АНФ-29, АН-291 і «Бисра» у тім же температурному інтервалі супроводжується зростанням P_{HF} лише від 0,05 до 0,30 ÷ 0,35 атм, незважаючи на більш негативні значення енергії Гібса G_T° і більші величини константи рівноваги K_p реакції (2). Ці характеристики фактично пов'язані з інтенсивним протіканням процесів ошлакування оксиду кальцію, а відношення $P_{HF2} : P_{H2O}$ для реакції (2) виявляються меншими, чим для реакції (1). Практичний збіг результатів, що відносяться до різних флюсів, обумовлено, очевидно, тим, що молярні концентрації основних і кислотних окислів у них перебувають у співвідношенні 1:1. Що стосується взаємодії флюсу АНФ-6 з газовою фазою, де тут пірогідроліз протікає майже націло й вміст пари води виявляється близьким до 20 %, а газова фаза сильно збагачена фтористим воднем. Характер результатів для флюсу АНФ-29 дозволяє затверджувати, що строгий розрахунок по активностям повинен був би дати результати значно менших значень P_{HF} , тобто рівноважна газова фаза над цим флюсом практично повинна містити тільки пари води. Наявність даних за активностями хімічних сполук уможливило на підставі термодинамічних даних процесу пірогідролізу виявити температурні залежності зміни складу рівноважної газової фази ($H_2O + HF$) над фторидно-оксидними розплавами, близькими до промислових флюсів. Для зміни температури від 1400 °С до 1800 °С встановлено, що при взаємодії флюсу АНФ-1 з парами води значне протікання пірогідролізу приводить до

підвищення парціального тиску HF з 0,2 до 0,8 атм. При аналогічних умовах над флюсами АНФ-29, АН-291 і «Бисра» P_{HF} зростає лише з 0,05 до 0,3÷ 0,35 атм.

Таблиця. Склади рівноважної газової фази над флюсовими розплавами.

Флюс	Температура, °С	Об'ємні, %	
		H ₂ O	HF
АНФ-1 (CaF ₂ – CaO)	1400	82,1	17,9
	1500	55,1	44,9
	1600	49,5	50,5
	1700	35,3	64,7
	1800	17,3	82,7
АНФ-6 (CaF ₂ – CaO – Al ₂ O ₃)	1400	28,1	71,9
	1500	8,5	91,5
	1600	1,9	98,1
	1700	1,1	98,9
	1800	0,9	99,1
АНФ-29 (CaF ₂ – CaO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂)	1400	95,7	4,3
	1500	89,9	10,1
	1600	77,9	22,1
	1700	71,3	28,7
	1800	67,5	32,5
АНФ-291 (CaF ₂ – CaO – Al ₂ O ₃ – MgO)	1400	95,7	4,3
	1500	90,3	9,7
	1600	79,5	20,5
	1700	73,9	26,1
	1800	71,1	28,9
«Бисра» (CaF ₂ – Al ₂ O ₃ – SiO ₂)	1400	95,0	5,0
	1500	88,7	11,3
	1600	75,9	24,1
	1700	69,0	31,0
	1800	65,3	34,7

[1]. Брем В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с.

РАСТВОРЕНИЕ В ШЛАКАХ ПАРОВ ВОДЫ

Сычук И. В., Андрийчук А. П., Червонюк В. В.

Одесский национальный политехнический университет

kozukhar-vladimir@yandex.ru

Прочностные характеристики сталей во многом определяются содержанием в них растворенного водорода, которое однозначно зависит, в конечном счете, от состава газовой фазы над системой шлак – металл. Поэтому поиски путей уменьшения концентрации водорода в сталях всегда сводится к выбору шлака, прежде всего его состава.

При подходе к изучению фторидно-оксидного расплава была выбрана ионная система с тремя типами анионов: O^{2-} , F^- , OH^- .

На основании расчетов равновесного состава газовой фазы для системы $CaF_2 - CaO$ построены кривые. Взаимное их расположение свидетельствует о том, что с ростом температуры газовая фаза заметно обогащается фтористым водородом. Ход каждой из кривых показывает, что в пределах первых 5 – 10 масс % оксида кальция содержание фтористого водорода уменьшается наиболее резко. Затем, в интервале 10 – 40 масс % оксида кальция, P_{HF} практически не меняется.

С использованием физико-химических приемов и допущений, было оценено изменение равновесного состава газовой фазы при замене фторида кальция на его оксид с постоянным содержанием в них оксида кремния или оксида алюминия в системах $CaF_2 - CaO - SiO_2$ или $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ соответственно. В обеих системах, увеличение концентрации шлакующего окисла, и повышение температуры приводит к возрастанию P_{H_2O} . Отличительной особенностью являются значительно меньшие парциальные давления фтористого водорода над составами с малыми концентрациями оксида кальция. Изменение содержания оксида алюминия в расплаве меньше влияет на изменение состава газовой фазы, чем изменение содержания оксида кремния. В целом, при использовании в качестве шлакующего окисла Al_2O_3 реакция гидролиза протекает в меньшей степени. После анализа системы $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ можно утверждать, что реакция пирогириролиза при совместном влиянии SiO_2 и Al_2O_3 будет протекать в наименьшей степени. Причем уже при 20 масс % CaO парциальное давление H_2O приближается к 1 атмосфере.

Для получения расчетных уравнений по растворимости водорода оказалось возможным воспользоваться теорией ионных растворов. На основании сопоставления вида уравнений каждой из вышеуказанных фторидно-оксидных систем было предложено единое уравнение растворимости водорода в этих расплавах с учетом концентрации компонентов и температуры.

РОЗРОБКА ЕНЗИМАТИЧНОГО МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ L-АРГІНІНУ ІЗ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЮ ТА ФЛУОРЕСЦЕНТНОЮ ДЕТЕКЦІЄЮ ПРОДУКТУ РЕАКЦІЇ

Стасюк Н. Є.¹, Гайда Г. З.², Гончар М. В.², Ковальчук Є. П.¹

¹ Львівський національний університет ім. І. Франка

² Інститут біології клітини НАН України

stasuk_natalia@ukr.net

Аргіназа (ЕС 3.5.3.1; *L* – аргінін-амідиногідролаза) – це ензим, який відіграє вирішальну роль в синтезі сечовини, гідролітично перетворюючи *L*-аргінін на *L*-орнітин та сечовину. В останні роки виявилось, що аргіназа може служити ефективним засобом в ензимотерапії деяких видів раку, які пов'язані з нездатністю до синтезу аргініну [1]. Через високу вартість аргінази І та відсутність вітчизняного препарату, актуальною залишається проблема пошуку альтернативного джерела цього ферменту, дуже перспективного для лікування, а також для аналізу рівня аргініну в клінічній діагностиці та для контролю якості харчових продуктів [2].

В ІБК НАН України сконструйовано штам-надпродуцент аргінази І печінки людини NCYC 495 *H. polymorpha*: *pGAP1-HsARG1 leu2car1:LEU2* (*S. c.*) на базі термотолерантних метилотрофних дріжджів *Hansenula polymorpha* [3]. У попередніх дослідженнях нами оптимізовано умови культивування дріжджового штаму-надпродуценту, з метою максимального синтезу цільового ферменту в клітинах та розроблено просту та економічно вигідну технологію одержання препарату аргінази з безклітинних екстрактів штаму-надпродуценту [4].

Для цього було здійснено синтез афінного сорбенту на основі макропористого скла з контрольованим розміром пор. Запропонований спосіб виділення та очищення аргінази І дозволяє за одну стадію афінної колонкової хроматографії отримати 100-кратно очищені (за питомою активністю) препарати фермента, з 11 %-ним виходом в найактивніших фракціях, гомогенні за результатами електрофоретичного аналізу в денатуруючому поліакриламідному гелі [4 – 5]. Отриманий препарат аргінази І застосовано для іммобілізації на наноносіях [6 – 7], а також для конструювання біосенсора на *L*-аргінін [8].

Метою нашого дослідження було розробити селективний метод визначення *L*-аргініну за використання аргінази І людини із спектрофотометричною та флуоресцентною детекцією продукту ензиматичної реакції - сечовини. Принцип методу полягає в реакції сечовини та діацетилмонооксиму із утворенням сполуки, яку можна реєструвати спектрофотометрично та флуориметрично [9]. Лінійність спектрофотометричного методу зберігається в межах 0,005 мМ - 0,1 мМ, тоді як лінійність флуоресцентного методу є в межах $5,7 \cdot 10^{-5}$ мМ – 0,2 мМ. У порівнянні з відомими методами, процедура виконання аналізу є нескладною: метод не вимагає переведення аргініну в певний хімічний аддукт для вилучення

із аналізованого зразка. Запропонований метод апробовано на реальних зразках комерційних фармацевтичних препаратів (“Тівортін”, “Цитраргінін”, “Аміноплазмаль 10% Е”), що містять L-аргінін. Показано задовільну кореляцію результатів визначення L- аргініну як із показниками виробників, так із даними, одержаними за допомогою потенціометричного біосенсора [8].

[1] Cheng P.N.M., Leung Y.C., Lo W.H., Tsui S.M., Lam K.C. Remission of hepatocellular carcinoma with arginine depletion induced by systemic release of endogenous hepatic arginase due to transhepatic arterial embolisation, augmented by high-dose insulin: arginase as a potential drug candidate for hepatocellular carcinoma // J. Cancer Letters. – 2005. – V. 224. – P. 67 – 80.

[2] Uthurry C.A., Suarez Lepe J.A., Lombardero J., Garcia J.R. Ethyl carbamate production by selected yeasts and lactic acid bacteria in red wine // Food Chemistry. – 2006. – V. 94. – P. 262 – 270.

[3] Нагорний В.О., Фаюра Л.Р., Борецький Ю.Р., Стасик О.В., Сибірний А.А. // Зб. наукових праць „Досягнення і проблеми генетики, селекції та біотехнології” з’їзду Українського товариства генетиків та селекціонерів. Алушта, 2007. – Т. 1 – С. 366-371.

[4] Стасюк Н. Є. Гайда Г.З., Ковальчук Є.П., Гончар М.В. Аргіназа І людини із рекомбінантних дріжджів *Hansenula polymorpha*: виділення та характеристика ферменту // Український біохімічний журнал. – 2010. – Т.82. – №6. – С. 14 – 21.

[5] Стасюк Н.Є., Гайда Г.З., Гайда А.В., Стасик О.В., Карпьяк В.В., Ковальчук Є.П., Гончар М.В. Синтез афінних сорбентів для очищення аргінази і людини із рекомбінантних дріжджів *Hansenula polymorpha* // Праці Наукового товариства ім. Шевченка Серія «Хемія і Біохемія» – 2011. – Т.28. – С.139 – 149].

[6] Stasyuk N., Serkiz R., Mudry S., Gayda G., Zakalskiy A., Koval’chuk Y., Gonchar M., Nisnevich M. Recombinant human arginase I immobilized on gold and silver nanoparticles: preparation and properties // Nanotechnology Development. – 2011. – V. 1:e3. – P. 11 – 15.

[7] Стасюк Н.Є., Серкіз Р.Я., Гайда Г.З., Ковальчук Є.П., Гончар М.В. Синтез та характеристика золотих і срібних наночастинок для іммобілізації рекомбінантної аргінази // Вісник Львівського університету. «Серія Хімічна». – 2011. – Т. 52. – P. 261 – 267.

[8] Stasyuk N., Smutok O., Gayda G., Koval’chuk Y., Gonchar M. Development of a new bi-enzyme potentiometric sensor for arginine analysis based on recombinant human arginase (I) immobilized on the gold nanoparticles and urease // Journal of Materials sciences and Engineering. – 2011. – Т. 1. – P. 819 – 827.

[9] Rho J.H. Direct Fluorometric determination of urea in urine // Clinical Chemistry. – 1972. – V. 18, No. 5. – P.476 – 478.

ВПЛИВ ПРИРОДИ КАТАЛІЗАТОРА НА ШВИДКІСТЬ АЦИДОЛІЗУ ЕПІХЛОРГІДРИНУ *o*-ЗАМІЩЕНИМИ БЕНЗОЙНИМИ КИСЛОТАМИ

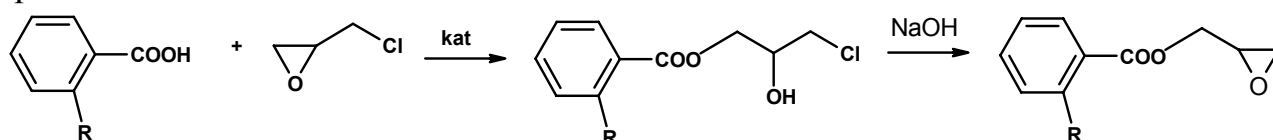
Степанова Д. С., Сінельникова М. А., Швед О. М.

Донецький національний університет

s.dinusya@gmail.com

Епоксидні смоли знаходять широке практичне використання у різних галузях промисловості: авто- і авіабудуванні, електроніці, медицині, рудоремонті тощо. Із епоксидних смол виготовляють різноманітні клеї, пластмаси, електроізоляційні лаки, скло- і вуглепластики, компаунди та інші полімерні композиції.

В основі синтезу мономерів із заданим комплексом властивостей лежить реакція епіхлоргідрину з карбоновими кислотами, що ефективно каталізується органічними основами:



Реакція каталітичного ацидолізу епіхлоргідрину крім практичного значення використовується як модельна реакція для вивчення механізму нуклеофільного розкриття оксиранового циклу гідроксилвмісними реагентами. Не дивлячись на значну кількість робіт по дослідженню реакції α -оксидів з карбоновими кислотами, кінетичні закономірності цієї реакції вивчено недостатньо. Залишаються відкритими питання, що пов'язані з порядками реакції за вихідними реагентами, впливом температури і структури реагентів та каталізаторів на швидкість ацидолізу епіхлоргідрину.

Метою даної роботи є дослідження впливу природи каталізатора на швидкість ацидолізу епіхлоргідрину *o*-заміщеними бензойними кислотами в присутності органічних основ.

Об'єктами дослідження обрано *o*-заміщені бензойні кислоти ($\text{R} - \text{Br}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{H}$), каталізатори – галогенід тетраалкіламонію і третинний амін – N,N -диметиланілін. Кінетичні дослідження проводили при 60°C при концентраціях каталізаторів $0,00125\text{--}0,005$ моль/л, бензойних кислот – $0,3$ моль/л, у надлишку епіхлоргідрину, що є одночасно і субстратом, і розчинником. Хід процесу контролювали по зміні концентрації кислоти кислотнo-основним рН-потенціометричним титруванням.

В результаті проведених досліджень встановлено, що реакція має нульовий порядок реакції за кислотою та перший – за каталізатором. Показано, що каталітична активність броміду тетраетиламонію є більш високою у порівнянні з N,N -диметиланіліном. Реакція ацидолізу епіхлоргідрину ефективно каталізується як третинним аміном, так і четвертинною амонієвою сіллю. Зроблені припущення щодо механізму реакції.

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ОЛІЙНО-МАГНЕТИТОВИХ СУСПЕНЗІЙ

Тарасюк Н. Л., Барсова З. В., Цихановська І. В.

Українська інженерно – педагогічна академія

zoza_barsova@mail.ru

Магнетит знаходить широке застосування в техніці та медицині: для отримання магнітних рідин, для приготування лікарських форм, біологічно активних речовин, пігментів. Дослідження фізико-хімічних і біологічних властивостей магнетиту та суспензій на його основі розвинуті працями багатьох вітчизняних та зарубіжних вчених, однак, недостатньо літературних даних щодо методів отримання магнетитових суспензій.

Метою даної роботи є розробка технології синтезу магнетитових суспензій на основі олій.

Одним із складних моментів при розробці технології синтезу олійно – магнетитової суспензії [1] є підбір емульгатора (поверхнево-активної речовини (ПАР)), що забезпечує достатній рівень стійкості суспензії. З літературних даних відомо [2], що для стабілізації жирів і олій використовуються такі ПАР: моно-, ді- і триацилгліцероли. В даній роботі було синтезовано олійно – магнетитові суспензії із застосуванням в якості стабілізатора – моноацилгліцерола. Для отримання олійно-магнетитової суспензії використовувались наступні компоненти: магнетит, масова частка якого складає від маси олії 0,06 мас.%, 0,05 мас.%, 0,04 мас.%; олії: соняшникова, кукурудзяна нерафінована, масою 50 г, ТУ У 15.6-34369736-001:2008; емульгатор моноацилгліцерол Dimodan HP з масовою часткою від маси олії 0,2 мас.%, 0,45 мас.% та 0,7 мас.%.

Запропонована технологія отримання олійно-магнетитової суспензії складається з двох основних стадій: синтезу дрібнодисперсних частинок магнетиту колоїдних розмірів і стабілізації його в олії. Найбільш прийнятним методом отримання стійких магнітних колоїдних суспензій для наших цілей виявився метод пептизації.

Технологічний процес включає наступні стадії:

1. Отримання осаду дрібнодисперсного магнетиту (методом співосадження в сильно лужному середовищі).

2. Багаторазове відмивання магнетиту дистильованою водою з метою видалення іонів, які, адсорбуючись на поверхні частинок можуть заважати адсорбції молекул стабілізатора – моноацилгліцерола.

3. Пептизацію вологого осаду магнетиту додаванням розчину ПАР з олією. Оптимальне масове співвідношення магнетит : ПАР : масло = (65-70%) : (10-15%) : (16-25%), температура пептизації 60-90 °С. Ці умови є оптимальними для переведення магнетиту з водного середовища в олійне і сприяють найбільш повному покриттю поверхні частинок шаром ПАР. В результаті пептизації отримують густу масу, що легко відділяється від води і є концентратом біомагнітної рідини.

4. Розбавлення отриманої суміші дисперсним середовищем (олією) дозволяє отримати біомагнітну рідину (суспензію). Слід відзначити складності, що виникають при отриманні олійно - магнетитової суміші (з додаванням ПАР) та її розбавленні.

По-перше, необхідно ретельне обезводнення маси, щоб запобігти утворенню водяно-олійної емульсії (мікроскопічне дослідження показало, що присутність води в деяких зразках призводить до зниження стійкості суспензії – тобто вода негативно впливає на стійкість магнітної рідини). З метою обезводнення масу підігрівають при постійному перемішуванні (до 60-90 °С), в деяких випадках обробляють на фільтр-пресах, в центрифугах. Видалення води з маси – операція, яка при якісному виконанні практично забезпечує отримання стійкої магнітної рідини.

По-друге, оскільки стабілізатор розчиняється в дисперсному середовищі, то при розбавленні можлива часткова десорбція молекул стабілізатора з поверхні частинок і, відповідно, агрегація останніх, що веде до збільшення частинок, та, в кінцевому результаті, - до розшарування біомагнітної рідини (суспензії). Щоб запобігти цьому, розбавлення проводять в розчині стабілізатора в рідині-носії (5% від загальної маси стабілізатора розплавляють та змішують з 95% від загальної маси олії). Оптимальне співвідношення ПАР і рідини-носія в розчині обирають таким, щоб загальне масове співвідношення магнетиту, ПАР та олії було 0,025 г : 0,35 г : 50 г. Це забезпечує компенсацію десорбції стабілізатора з поверхні частинок та їх повне покривання шаром молекул ПАР. Розбавлення маси проводять при підігріві до 60-70 °С і постійному перемішуванні протягом 30 хвилин. Це дає змогу роз'єднати за допомогою рухомих кінців довголанцюгових молекул стабілізатора частинок магнетиту, що об'єдналися в осад під дією магнітних сил в кластері. В результаті вдається отримати стійку колоїдну систему (суспензію), що складається з окремих частинок магнетиту, вкритих шаром ПАР і рідини-носія – олії.

В деяких експериментах для підвищення стабільності системи було проведено центрифугування з метою видалення найбільш великих часток дисперсної фази (магнетиту з ПАР). Такі суспензії зберігали стійкість більше 60 діб і мали високу стійкість в гравітаційному та магнітному полях.

[1] Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. – М.: Химия, 1989. – 239 с.

[2] Щербаков В.Г., Лобанов В.Г. «Биохимия и товароведение масличного сырья». М., 2003. – 360с.

ПИРОФОСФАТНО-ЦИТРАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ Ag-Co И СМЕШАННЫМИ ОКСИДАМИ

Глушкова М. А., Майба М. В., Тарнавская А. А., Сахненко Н. Д., Ведь М. В.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

mk.glushkova@gmail.com

Разработаны электролиты на основе пирофосфатов и цитратов для формирования функциональных покрытий смешанными оксидами $M_xO_y \cdot TiO_2$ ($M = Mn, Co, Ni, Fe$) в микродуговом режиме (МДО) на сплавах титана. Синтез марганецсодержащих покрытий проводится в растворах пирофосфатов с добавлением соли $Mn(II)$. Для осаждения покрытий, содержащих Co, Ni и Fe , помимо полифосфатов и соединений-допантов, дополнительно вводится цитрат-ион, повышающий растворимость солей переходных металлов вследствие образования цитратных или смешанных комплексов, что, в свою очередь, позволяет повысить стабильность и срок эксплуатации электролита. Кроме того расширяется концентрационный интервал переходных металлов в оксидных пленках. В условиях МДО формирование оксида-матрицы и оксидов элементов допантов происходит в одном процессе, за счет чего достигается высокая адгезия и равномерность оксидных систем.

Содержание переходных металлов в оксидных покрытиях составляет $\omega(Mn) = 3 \%$ ат, $\omega(Co) = 3 \%$ ат, $\omega(Ni) = 1,2 \%$ ат, $\omega(Fe) = 2 \%$ ат. Микроскопическое изучение морфологии поверхности свидетельствует о формировании равномерных низкопористых пленок.

Для электроосаждения покрытий сплавом серебро-кобальт используют цианистые и тиосульфатные электролиты. Недостатком цианистых электролитов является высокая токсичность, низкие выходы по току сплава и содержание кобальта в покрытии. Тиосульфатные электролиты лишены недостатков перечисленных выше, однако сера, включающаяся в покрытия из раствора, пагубно влияет на функциональные свойства осадков.

Разработанный нетоксичный пирофосфатно-цитратный электролит обеспечивает осаждение качественных осадков в импульсном режиме на основу из меди или нихрома. Электролит обладает высокой электропроводностью и, следовательно, рассеивающей способностью. Из пирофосфатно-цитратного электролита осаждаются мелкокристаллические покрытия с выходами по току, близкими к 100 % и содержанием кобальта в сплаве от 75 до 95 % масс.

Синтезированные материалы обладают высокой коррозионной и износостойкостью, каталитической активностью в окислительных реакциях и могут использоваться в качестве катализаторов обезвреживания многих токсичных веществ, в том числе монооксида углерода и фенола.

СТАБІЛІЗАЦІЯ АЛІФАТИЧНИХ ПЕРОКСИКИСЛОТ

Тесак Х. А., Рак Х. М., Дутка В. С.

Львівський національний університет імені Івана Франка

tin.tinia@yandex.ru

Розчини органічних пероксикилот (ПК) застосовуються як окиснюючі агенти в багатьох процесах. За допомогою ПК отримують епоксидні сполуки, N- оксиди, сульфоксиди та інші продукти. Одним з недоліків, який обмежує застосування ПК є їхня низька стабільність. І в чистому вигляді, і в розчинах ПК здатні розкладатися, причому за декількома механізмами одночасно. Суттєво знижують стабільність ПК солі металів змінного ступеня окиснення, які можуть поступати в розчини як за рахунок корозії технологічного обладнання, так і як каталізatori, які використовувались при синтезі. Одним з методів стабілізації ПК є введення в їхні розчини сполук, які здатні утворювати з йонами металу-каталізатора міцні комплекси, які були би неактивні в реакції каталітичного розкладу.

В даній роботі нами вивчено закономірності каталітичного розкладу пероксидеканової кислоти (ПДК) в присутності йонів металів Mn^{+2} , Fe^{+3} , Ce^{+3} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} та ін. в різних органічних розчинниках. Механізм каталітичного розкладу включає в себе швидке формування на першій стадії проміжної сполуки ПДК – йон металу каталізатора, яка розкладається на другій стадії реакції утворює продукти. Йон металу–каталізатора в ході процесу може змінювати свій ступінь окиснення. Розчинник, який використовували в реакції, чинить вплив як на першу, так і на другу стадії процесу каталітичного розкладу. Як стабілізатори нами використовувались α -піколінова кислота, 8-оксихінолін, трилон-Б пірофосфат натрію. Введення в реакційні суміші цих речовин приводить до зменшення швидкості каталітичного розкладу ПДК, причому при однакових концентраціях, константа гальмування процесу неоднакова. Найкращу стабілізуючу дію проявляє α -піколінова кислота, гальмування швидкості каталітичного розкладу. Трилон-Б проявляється меншою мірою, а 8-оксихінолін – найменш ефективний. Слід відзначити, що досліджувані комплексанти здатні окислюватись пероксикислотою, що безумовно буде змінювати їх стабілізуючу дію.

На основі проведених експериментів запропоновано стабілізуючі композиції для розчинів пероксикислот в різних органічних розчинниках.

НЕЙРОСЕТЕВОЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ДИСОЦИАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Тимченко В. В.¹, Бондарев С. Н.², Бондарев Н. В.¹

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Peaks SAS, R&D department, Lyon, France

vicatymchenko@mail.ru

За последние несколько лет интерес к нейронным сетям существенно возрос. Нейронные сети используются везде, где требуется решать задачи прогнозирования, классификации или управления, поскольку они применимы практически в любой ситуации, когда имеется связь между переменными-предикторами (входными переменными) и прогнозируемыми переменными (выходными переменными), даже если эта связь имеет сложную природу и ее трудно выразить в обычных терминах корреляций или различий между группами.

Нейросетевой анализ может использоваться независимо или служить прекрасным дополнением к традиционным методам анализа данных. Нейросетевой подход свободен от модельных ограничений, он одинаково годится для линейных и сложных нелинейных зависимостей и особенно эффективен в разведочном анализе данных, когда необходимо выяснить, имеются ли вообще зависимости между переменными.

Нейронные сети можно рассматривать как современные вычислительные системы, которые преобразуют информацию по образу процессов, происходящих в мозгу человека. Обработываемая информация имеет численный характер, что позволяет использовать нейронную сеть, например, в качестве модели объекта с совершенно неизвестными характеристиками.

Искусственные нейронные сети нашли свое приложение в химических исследованиях. С их помощью предсказывают химические и физические свойства, проводят дизайн новых химических соединений и материалов с требуемыми характеристиками, подбирают методы синтеза, моделируют кинетику химических процессов и др.

Методы нейросетевого и линейного многофакторного моделирования применены [1,2] к анализу взаимосвязи между энергиями Гиббса диссоциации уксусной кислоты и свойствами водно-органических растворителей для построения прогностических зависимостей и многослойных персептронов.

Анализируемые данные: зависимые переменные – аквамолярные стандартные энергии Гиббса ($\Delta G_{d, \text{HAc}}^{\circ}$) диссоциации уксусной кислоты; независимые переменные – физико-химические свойства водно-органических растворителей (вода-метанол, вода-этанол, вода-пропан-2-ол) – диэлектрическая проницаемость, электроноакцепторные параметры Димрота-Райхардта, электронодонорные параметры Камлета-Тафта и плотность энергии когезии.

При нейросетевом анализе влияния свойств растворителей на силу уксусной кислоты использованы алгоритмы автоматического поиска

оптимальной структуры сети, реализованные в стандартном нейропакете Statistica Neural Networks. Предварительно были проанализированы 1000 сетей (линейная, радиальная базисная функция (число скрытых элементов $min = 1$, $max = 8$); трехслойный персептрон (число скрытых элементов $min = 1$, $max = 10$) и выбран перспективный тип сети и вариант архитектуры – это трехслойный персептрон с пятью скрытыми нейронами МП 4:4-5-1:1. Корректировка сети была проведена с помощью алгоритмов быстрого распространения (100 эпох на первом этапе) и Левенберга-Маркара (500 эпох на втором этапе), который считается одним из лучших алгоритмов нелинейной оптимизации.

Для обучения сетей с учителем все множество наблюдений (энергий Гиббса диссоциации кислоты) было разделено на три выборки во избежание переобучения сети и для гарантирования качественного обобщения (прогнозирования): *обучающую* (50% наблюдений) – использовалась для обучения сети; *контрольную* (25% наблюдений) – для кросс-валидации алгоритма обучения и *тестовую* (25% наблюдений) – для окончательного независимого тестирования. В качестве активационной функции на промежуточных слоях при нейросетевом моделировании использована функция гиперболического тангенса.

С помощью множественного линейного анализа была установлена двухпараметрическая зависимость констант (энергии Гиббса) диссоциации уксусной кислоты от диэлектрической проницаемости и плотности энергии когезии водно-органических растворителей

$$\Delta G^{\circ}_d(\text{HAc}) = (37.3 \pm 2,8) + (3.6 \pm 0.5) \cdot \varepsilon_N^{-1} - (13.3 \pm 2.7) \cdot \delta_N^2,$$

свидетельствующая о том, что: а) уменьшение диэлектрической проницаемости растворителя, сопровождающееся уменьшением энергии Гиббса сольватации ионов, сдвигает равновесие диссоциации в сторону недиссоциированных молекул кислоты; б) при уменьшении плотности энергии когезии водно-органические растворители в большей мере стабилизируют недиссоциированную форму уксусной кислоты. Эти выводы согласуются с результатами сольватационно-термодинамического анализа – уменьшение силы уксусной кислоты в водно-метанольных растворителях по сравнению с водой обусловлено возрастанием сольватации недиссоциированных молекул кислоты и уменьшением сольватации ацетат-ионов.

Результаты работы свидетельствуют о перспективности применения нейронных сетей для анализа взаимосвязи термодинамики химических равновесий и физико-химических свойств водно-органических растворителей с целью прогнозирования констант равновесий (силы слабого электролита) в растворителях, для которых эти данные отсутствуют.

[1] Бондарев С.Н., Бондарев Н.В. // Вестник ХНУ. 2010. № 932. Вып. 19(42). С. 70-85.

[2] Бондарев С. Н., Зайцева И. С., Бондарев Н. В. // Бутлеров. сообщения. 2011. Т.27. №14. С. 1-14.

СОРБЦИЯ ХРОМОВОГО ТЕМНО-СИНЕГО АМИНОМОДИФИЦИРОВАННЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

Ушкалов Е. В., Софронов А. А., Ткаченко О. С., Барабан А. Ю.
Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина
barabann@univer.kharkov.ua

Аминомодифицированные кремнеземы интересными с точки зрения практического применения в качестве комплексообразователей, что обусловлено наличием на их поверхности аминогрупп. Они нашли широкое применение в сорбции [1], создании гетерогенных металлокомплексных катализаторов [2], в качестве неподвижных фаз для хроматографии [3] и др.

Аминокремнеземы способные к комплексообразованию только в узком диапазоне рН. Это обусловлено протонированием аминогрупп в кислой среде и разрушением матрицы кремнезема в щелочной. С другой стороны после обработки сильной минеральной кислотой, например, соляной, аминокремнеземы становятся способными к ионному обмену с анионами. С этой точки зрения перспективным является их применение для извлечения анионных красителей из сточных вод химической, текстильной, бумажной и других отраслей промышленности. Кроме того, становится возможным сорбция ионов металлов при низких значениях рН в виде комплексов с анионными комплексообразователями, например, хромовым темно-синим (ХС).

Целью нашей работы было изучить сорбцию ХС аминокремнеземом модифицированными кремнеземами. Было синтезировано три аминокремнезема с различной удельной концентрацией аминогрупп ($C_{уд}(C_3H_6NH_2)$) на поверхности и различной удельной площадью поверхности ($S_{уд}$) (табл. 1). Образцы синтезировали золь-гель методом по модифицированной методике [4].

Для образцов была исследована зависимость адсорбции ХС от рН: в кислой среде абсорбция больше в ~ 1,5 раза, чем в нейтральной. Адсорбция ХС изучалась при $H=1,68$. В рамках модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра были рассчитаны значения логарифмов констант (lgK) сорбции и удельной емкости образцов (β) (табл.1).

Табл. 1 Некоторые свойства аминокремнеземов

№	$C_{уд}(C_3H_6NH_2)$, ммоль/г	$S_{уд}$, г/м ²	lgK	β , ммоль/г
1	3,28±0,05	110	4,47±0,07	0,59±0,01
2	4,1±0,1	86	4,4±0,1	0,87±0,01
3	3,25±0,05	142	4,4±0,2	0,71±0,01

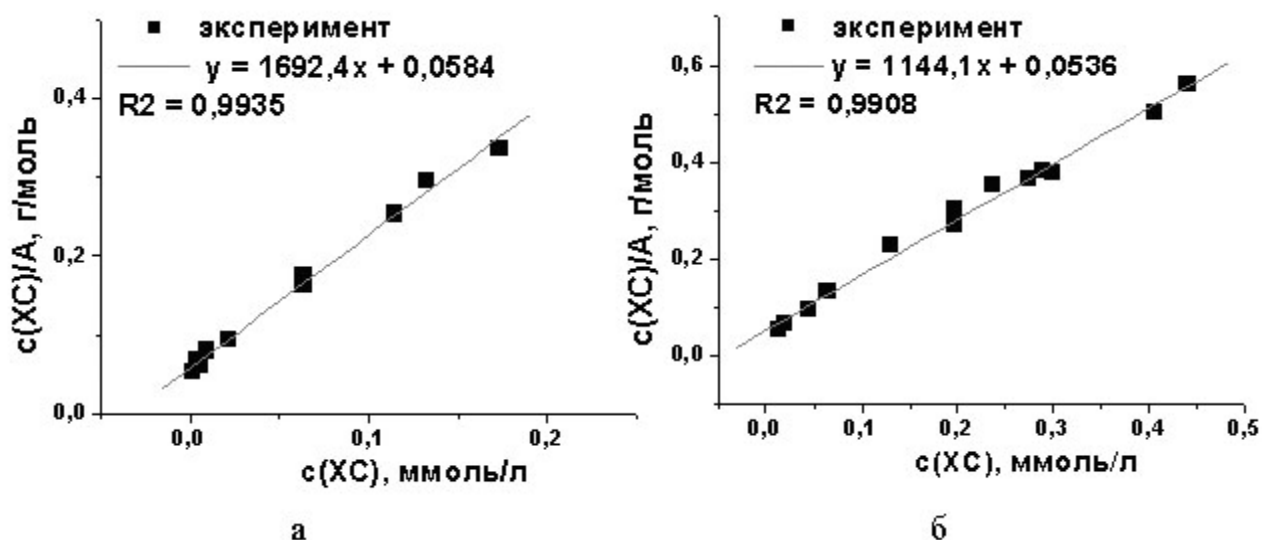


Рис. 1. Линеаризованный вид изотерм адсорбции ХС образцами 1 (а) и 2 (б) при pH=1,68

- [1] Hideaki Yoshitakea. Polyamine-functionalized mesoporous silicas: preparation, structural analysis and oxyanion adsorption / Hideaki Yoshitakea, Emi Koisoa, Haruyuki Horieb et al. // *Micropor Mesopor Mater.* – 2005 – V. 85. – № 1–2. – P. 183–194.
- [2] Lin Wang. Immobilized copper catalyst for atom transfer radical addition and polymerization / Lin Wang, Xinhua Yan, Zhifeng Fu et al. // *Applied Organometallic Chemistry.* – 2011. – V. 25. – № 3. – P. 190–197.
- [3] Hongyue Guo. A novel silica based click lysine anion exchanger for ion exchange chromatography / Hongyue Guo, Changhu Chu, Yan Li et al. // *Analyst.* – 2011. – V. 136. – № 24. – P. 5302-5307.
- [4] Моросанова Е. И., Великородный А. А., Кузьмин Н. М. и др. Способ получения пористого диоксида кремния. Пат. РФ № 2139244 // Официальный бюллетень Роспатента "Изобретения (заявки и патенты)" 1999. – № 28.

ПОШУК РАЦІОНАЛЬНИХ ПРИЙОМІВ ЕЛЕКТРОСИНТЕЗУ СУЛЬФАТУ ТИТАНА(III) В РОЗЧИНАХ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ

Федоренко А. О., Першина Е. Д., Федоренко О. М.

Таврійський національний університет ім. В.І.Вернадського
fedoram37@gmail.com

Розвиток сучасних електрохімічних технологій синтезу неорганічних речовин є актуальною проблемою. Це пов'язано з вирішенням головних завдань, а саме: економія електроенергії, автоматизація технологічних процесів, зниження собівартості готової продукції, зменшення екологічних навантажень на навколишнє середовище.

Запропонована науково-дослідна робота стосується розвитку сучасної технології електрохімічного синтезу сульфату титана(III) для його використання як активного відновника для іонів заліза(III) в технологічних розчинах виробництва діоксиду титана [1, 2]. Слід зазначити, що головним відновником на сульфатних підприємствах виробництва пігменту використовують металеві відходи заліза і порошок алюмінію, які є некращими відновниками з технологічної точки зору, а також мають значну вартість. Тому використання іонів титану(III) суттєво знімає проблеми виробництва та сприяє спрощенню систем автоматизації [3]. Тільки на стадії білої очистки пасти дигідрату титану використання сульфату титана(III) приводить до зниження прямих затрат и отримання економії щомісячно 590 000 грн. Ці досягнення стали можливими тільки при виявленні кращих технологічних режимів електрохімічних процесів та методик підготовки розчинів з діоксиду титану і пасти дигідратованного титану, а також розробки нових методів автоматизованого контролю за концентрацією сульфату титана(III).

Нами запропоновано отримання сполук титана(III) в розчині і в кристалічному вигляді. Особливо є цікавою кристалічна форма з точки зору використання в технологічному процесі, а саме, при корегуванні концентрації під час проходження розчинів з дигідратом титану через стадії фільтрації та очистки пасти. Корегування концентрацій відновника буде виконуватись постійно в автоматичному режимі. Отримання кристалогідратів сульфату титана(III) досягнуто за допомогою вивчення розчинності цієї сполуки та титанілсульфату залежно від концентрацій сірчаної кислоти. Крім того, були використані наукові дослідження матеріалів катоду і аноду з метою підвищення виходу по струму та зниження їх собівартості, особливо, це стосується аноду. Відомо, що в сірчаній кислоті більш-менш стійкими є свинцеві аноди, але вони дорогі, токсичні і мають високу щільність ($11,344 \text{ г/см}^3$), тому фахівці підприємств наполягають на їх заміну іншими матеріалами. В зв'язку з цим нами проведені систематичні дослідження з матеріалами для аноду: склографіт, тефлон-графіт, вуглецева тканина «Хортиця – 1», сталь ASI – 304 – діоксид мангану. А для порівняння використані свинець і платина. При аналізі матеріалів аноду використані значення падіння струму на аноді при роботі електролізера. Експеримент виконано при щільності струму в діапазоні $3,3 - 100 \text{ А/дм}^2$. Виявлено, що відношення щільності струму теоретичного до

практичного для анодів із свинцю і тефлон-вуглецю описуються функціями четвертого порядку з позитивними кутовими коефіцієнтами, а матеріали аноду сталь ASI – 304 – діоксид мангану та скло-графіт мають графік з негативним кутовим коефіцієнтом і функцією п'ятого порядку. З досліджень маємо підстави рахувати, що кращим анодом може бути сталь ASI – 304 – діоксид мангану.

Для розробки ефективної технології електросинтезу сульфату титану(III) є важливою інформація про катоди та їх матеріали і стан поверхні. При цьому нами виявлено кращий катод із сталі ASI – 304 (сітка), який має найменший потенціал перенапруги виділення водню. Поляризацію нержавіючої сітки (площа поверхні 6 x 6 мм, 10 шт. дротів діаметром 0,3 мм, загальна площа – 0,56 см²) проводили у розчині 1,0 моль/дм³ при температурі 15 і 50 °С, швидкість зміни потенціалу 1,0 мВ/с, початковий потенціал за водневою шкалою – $E_0 = 0,294$ В. Встановлена залежність сили струму від потенціалу характеризується такими значеннями: початок прямої на графіку має місце при $E = -0,3$ В з позитивним кутом 60°, максимальним $I = 8$ мА. Дослідження проведені з титановою пластиною, латунною сіткою та нержавіючою сіткою. Таким чином, для використання в якості катодного матеріалу кращим є сталь ASI – 304 тому, що вона більш стійка і має найменшу перенапругу виділення водню.

Для прискорення розробки технології синтезу нами розроблено метод аналітичного контролю з використанням оптичних характеристик титану(III) в розчинах сірчаної кислоти. Існуючі на підприємствах методи контролю за концентрацією титану ґрунтовані на титруванні розчинів, які є занадто трудомісткими і мають значну похибку [4]. Запропонований нами метод має перевагу в швидкості виконання аналізу і високої вірогідності в отриманих результатах. Аналітичний контроль виконується в автоматичному режимі при приєднанні приладу (Оптичного аналізатора) до лінії переміщення технологічного розчину, а також в дискретному режимі з використанням 3 – 5 см³ розчину. Оптичний аналізатор забезпечений автоматичним підтриманням температури розчину і має порт для приєднання комп'ютера.

[1] Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. – Л.: ГНТ химической литературы, 1960. – 756 с.

[2] А.с. 905199 СССР МКИ С 01. G 23/00. Способ получения раствора сульфата трехвалентного титана / В.А.Иоффе, В.А.Тюсуин, С.Я. Корниловских, С.И.Лукшина, Р.И.Садиков (СССР) - № 2895960/23-26; заявл. 20.03.80; опубл. 15.02.82, Бюл. № 6.

[3] Федоренко А.М., Колосай С.Н., Козик Г.П., Федоренко А.А. Развитие технологии электрохимического восстановления ионов железа(III) и титана(IV)/ Федоренко А.М. - д.х.н., профессор, Колосай С.Н. - аспирант, Козик Г.П. - ст. преподаватель, Федоренко А.А. – студент. – Симферополь: Сб. науч. трудов Крымского инженерно-педагогического университета, Техн. науки, 2006. – в. 6. С. – 60 – 62.

[4] Гидролизная, смешанная и упаренная серная кислота. СТП 32785994.005-2005 [Дата введения 2005-09-12] – Армянск, Украина, 2005, 16 с.- (ЗАО «Крымский ТИТАН»).

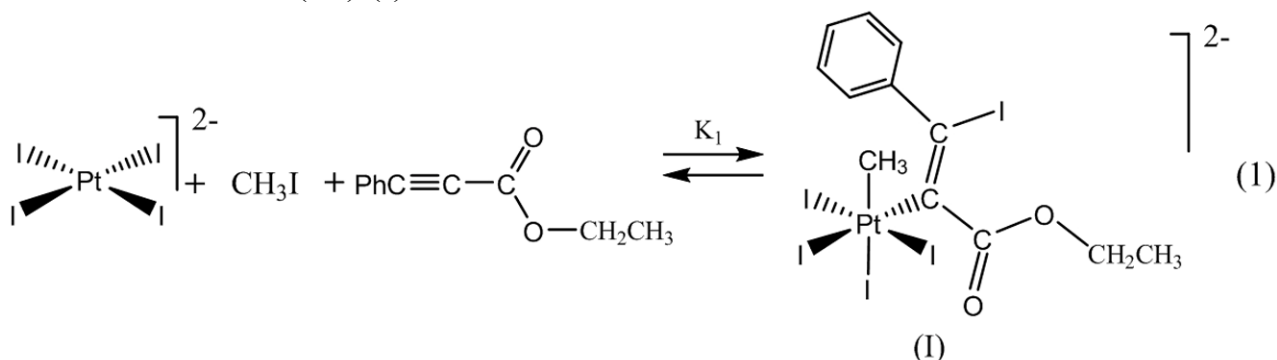
АЛКИЛ-ВИНИЛЬНОЕ ПРОИЗВОДНОЕ ПЛАТИНЫ, КАК ВОЗМОЖНОЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЕ СОЕДИНЕНИЕ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

Хазипов О. В., Митченко С. А.

Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины
hazipov@bk.ru

Известно большое число металл-катализируемых реакций сочетания, ключевыми интермедиатами для которых являются металлоорганические соединения, содержащие два органических лиганда [1]. Недавно была обнаружена [2] реакция С-С сочетания с образованием 1,4-дииодбутадиена при катализе иодидными комплексами платины(IV).

Мы нашли, что иодиды Pt^{II} путем окислительного присоединения метилиодида с промежуточным образованием метильного производного платины(IV) и иодплатинирования последним С≡С связи алкина дают смешанные алкил-винильные производные. Так, при взаимодействии иодидных комплексов платины(II) с метилиодидом и этилфенилпропиолатом в среде ацетона-d₆ в присутствии большого избытка NaI образуется алкил-винильный комплекс платины(IV) (I).



Реакция обратима, равновесие между исходными реагентами и комплексом (I) при температуре 25 °С устанавливается примерно двое суток. Константа равновесия реакции $K_1 = (27 \pm 1) \text{ M}^{-2}$. При увеличении температуры равновесие (1) сдвигается влево. Реакция сильно экзотермична $\Delta H = - (81 \pm 7) \text{ кДж/моль}$ и сопровождается значительным уменьшением энтропии $\Delta S = - (249 \pm 23) \text{ Дж/(K}\cdot\text{моль)}$.

Доказательство строения выполнено с помощью одномерных ¹H, ¹³C, ¹⁹⁵Pt методик ЯМР.

[1] Diederich F., Stang P.J. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Eds. Wiley-VCH, Weinheim, 1998. p. 1-270.

[2] S.A.Mitchenko, V.P.Ananikov, I.P.Beletskaya, Yu.A.Ustynyuk. A novel stereoselective 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. 1997. No.4. P.130-131

ЦИКЛОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ 2,2'-АЗИНОБИС-(3-ЭТИЛБЕНЗТРИАЗОЛИН-6-СУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ) В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Цяпало А. С., Каниболоцкая Л. В., Шендрик А. Н.

Донецкий национальный университет

alex_tsyapalo@mail.ru

Полифенольные соединения являются эффективными антиоксидантами процессов окисления органических веществ в жидкой фазе. Для оценки антирадикальной активности липофильных и гидрофильных антиоксидантов, а также экстрактов растительного происхождения, содержащих антиоксиданты, в настоящее время широко используют метод циклической вольтамперометрии.

Цель работы – определение потенциалов полуволны ($E_{1/2}$) полифенолов, а также исследование реакций электрохимического окисления и восстановления 2,2'-азинобис-(3-этилбензтриазолин-6-сульфоновой кислоты) – АВТС в присутствии полигидроксибензолов вольтамперометрическим методом.

Объекты исследования: гидрохинон, пирокатехин, резорцин, флороглюцин, ди- и тригидроксибензойные кислоты. Метод исследования – постоянно-токовая вольтамперометрия. Условия эксперимента: фоновый электролит – цитратная буферная система рН 4.5, 298 К, скорость развертки потенциала (ω) варьировали в диапазоне от 1 до 500 мВ/с, трехэлектродная ячейка. В качестве рабочего электрода использовали углеситаловый электрод, вспомогательным электродом служил платиновый электрод, а электродом сравнения – хлорсеребряный.

Показано, что на циклических вольтамперограммах (ЦВА) орто- и пара-изомеров полифенолов имеются четкие пики волн анодного окисления и катодного восстановления, у мета- изомеров пики размытые, что связано, скорее всего, с невозможностью последних образовывать хиноны на первой стадии окислительных трансформаций. Разность потенциалов окисления (E_{ox}) и восстановления (E_{red}) для орто- и пара- изомеров изученных полифенолов находятся в пределах 50-70 мВ, что свидетельствует об обратимости процесса электрохимического окисления полифенолов, которое сопровождается переносом одного электрона. Из зависимости E_{ox} и E_{red} от $\omega^{-1/2}$ методом регрессионного анализа определены потенциалы полуволны $E_{1/2}$, которые являются наиболее приближенными к редокс-потенциалу $E(QH_2/QH^{\bullet})$.

На ЦВА АВТС наблюдается две волны окисления и две волны восстановления, что свидетельствует о двустадийности процессов окисления и восстановления, сопровождающихся переносом двух электронов. Установлено, что введение орто- и пара- полифенолов приводит к снижению токов восстановления окисленных форм АВТС. Это свидетельствует об эффективности данных соединений в реакции восстановления радикалов. Для мета- изомеров данный эффект не наблюдается.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ LiBF_4 В ЧИСТОМ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ И ЕГО СМЕСИ С 1,2-ДИМЕТОКСИЭТАНОМ (50:50)

Щерстюк Ю. С., Черножук Т. В., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Tanja.V.Chernozhuk@univer.kharkov.ua

В последнее время всё чаще используются химические источники тока на основе литиевых солей в апротонных диполярных растворителях или их смесях [1]. В качестве таких растворителей широкое применение находят пропиленкарбонат (ПК) и смесь пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном (ПК + 1,2-ДМЭ). Несмотря на огромное количество литературных данных по таким системам, они изучены главным образом при 25°C.

Пропиленкарбонат имеет большой интервал жидкого состояния (-54–240°C), большое значение дипольного момента и диэлектрической проницаемости, но высокая вязкость растворителя не позволяет использовать его в чистом виде в химических источниках тока. Смесь же ПК с 1,2-ДМЭ является идеальным растворителем для ХИТов (благодаря низкой вязкости и диэлектрической проницаемости 1,2-ДМЭ).

Для применения данных растворов в химических источниках тока необходимо знать зависимость электрической проводимости (ЭП) от температуры. Теоретически это свойство предсказать нельзя, поэтому была проведена серия экспериментов, в ходе которых измерялись ЭП исследуемых растворов при различных температурах.

В работе проведено кондуктометрическое исследование разбавленных растворов LiBF_4 в ПК (25–125°C) и в смеси ПК + 1,2-ДМЭ (50:50) (5–75°C) в интервале концентраций от $2 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Сделано молекулярно-динамическое моделирование концентрированных растворов LiBF_4 в ПК и смеси ПК + 1,2-ДМЭ (50:50).

По результатам эксперимента рассчитаны предельные молярные электрические проводимости, константы ассоциации и предельные проводимости ионов Li^+ и BF_4^- в ПК и смеси ПК + 1,2-ДМЭ (50:50).

Установлено, что в ПК LiBF_4 образует ассоциаты с константой ассоциации при 25°C порядка 10 (что хорошо согласуется с литературными данными). В смеси ПК с 1,2-ДМЭ (50:50) значения констант ассоциации значительно меньше изменяются с ростом температуры, что связано с влиянием растворителя на ассоциацию в таких растворах.

Исследуемые растворы имеют достаточно высокие значения L_0 и невысокие значения K_A , что является определяющим условием для целесообразного использования растворов тетрафторбората лития в ХИТах.

[1] Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // Chem. Rev. - 2004. - Vol.104. - P.4303-4417.

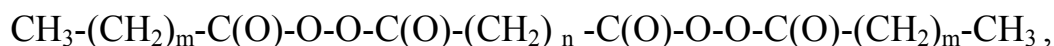
БУДОВА ТА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ МОЛЕКУЛ ДІАЦИЛЬНИХ ДИПЕРОКСИДІВ ТА ЇХ ПОВЕДІНКА В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОМУ ШАРІ

Щодрий В. Б., Грицеляк Т. П., Калюжний О. Ю., Дутка В. С.

Львівський національний університет імені Івана Франка

Shodryj@ukr.net

Поліфункціональні діацильні пероксиди застосовуються як джерела вільних радикалів в багатьох процесах. Діацильні дипероксидні сполуки мають ряд суттєвих переваг в реакції полімеризації вінілових мономерів перед традиційними монопероксидними ініціаторами. В даній роботі нами досліджено поведінку діацильних дипероксидів (ДП) на межі розділу фаз вода – повітря. Результати такого дослідження можуть бути корисними для характеристики процесів які перебігають на межі розділу фаз за участі пероксидних сполук. В роботі досліджували дипероксиди формули:



де $n=2$, $m=8$ (I); $n=3$, $m=8$ (II); $n=4$, $m=0$ (III); $n=4$, $m=3$ (IV); $n=4$, $m=8$ (VI); $n=8$; $m=1$ (VII); $n=8$, $m=8$ (VIII); C_6H_5 , $m=4$ (IX); $n=8$, $p\text{-C}_6\text{H}_4$ (X).

Моношари ДП наносили на поверхню води з різних розчинників. Показано, що в залежності від будови ДП та природи розчинника, площа, яка припадає на молекули пероксидної сполуки – різна. В більшості випадків на межі розділу фаз ДП формують конденсовані моношари.

Квантово – хімічним напівемпіричним методом RM – 1 розраховано оптимальну геометричну будову та електронну структуру молекул дипероксидів.

Розраховані квантово – хімічно теплоти утворення досліджуваних дипероксидів задовільно співпадають з відповідними величинами, отриманими термохімічними методами. Енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі для всіх досліджуваних ДП практично однакові, тоді як енергії нижчої вакантної молекулярної орбіталі різні і лежать в межах 0.194–0.540 eV. Розраховані дипольні моменти для всіх ДП – високі.

На основі оптимальної геометричної будови були обчислені площі, які молекули ДП можуть займати на поверхні.

Розраховані числові значення площ молекул ДП не завжди співпадають з відповідними величинами обчисленими на основі вимірювання поверхневого тиску моношарів ДП. Вказаний факт свідчить про зміну конформаційного стану молекул дипероксидів на межі розділу фаз.

ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ РОЗПЛАВІВ СКЛАДУ Al-Si

Яковенко О. М., Муратов О. С., Роїк О. С., Казіміров В. П.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
z_14@ukr.net

Сплави на основі алюмінію та кремнію легкі, міцні, дешеві, мають гарні ливарні властивості та корозійну стійкість у вологих середовищах. Для подолання недоліків таких матеріалів, зокрема крихкості, існує два підходи: легування Na, Sr, Cd, Cu та іншими елементами, або ж модифікування властивостей внаслідок застосування різних температурних режимів перед твердненням розплаву. Для використання другого підходу необхідною умовою є ґрунтовне знання структури та особливостей взаємодії атомів в розплаві.

Методом дифракції рентгенівських променів досліджено розплави Al-Si з вмістом 0, 6, 10, 18, 26, 35, 60 та 100 ат.% Si. В аналізі використовувалися розраховані криві структурного фактору ($a(S)$), функції парного ($g(r)$) та радіального розподілу атомів (ФРРА), структурні параметри яких наведено у табл. 1: температура (T), положення першого (S_1) та другого (S_2) максимумів, висоту ($I(S_1)$) та напівширину ($S_{1/2}$) першого максимуму кривих $a(s)$, положення (r_1) та висоту ($g(r_1)$) першого максимуму кривих $g(r)$, площу першого максимуму кривої ФРРА (A_1).

Табл. 1 Структурні параметри розплавів Al-Si.

№	Si, ат. %	T, °C	$S_1, \text{Å}^{-1}$	$I(S_1)$	$S_2, \text{Å}^{-1}$	$S_{1/2}$	$r_1, \text{Å}$	$g(r_1)$	A_1
1	0	700	2,69	2,06	4,95	0,82	2,75	2,75	8,6
2	6	680	2,69	2,37	4,98	0,75	2,76	3,18	8,9
3	10	620	2,69	2,33	5,02	0,81	2,77	2,95	8,6
4	18	730	2,69	2,08	5,10	0,81	2,72	2,77	8,7
5	26	840	2,69	1,96	5,10	0,94	2,71	2,63	8,6
6	35	950	2,69	1,79	5,24	1,08	2,68	2,50	8,1
	35	1300	2,77	1,53	5,32	1,27	2,65	2,36	7,5
	35	1500	2,77	1,66	5,32	1,26	2,63	2,39	7,3
7	60	1210	2,69	1,47	5,39	1,49	2,55	2,22	7,9
	60	1460	2,77	1,46	5,46	1,51	2,52	2,26	7,4
	60	1560	2,84	1,42	5,54	1,56	2,51	2,23	7,4
8	100	1470	2,69	1,36	5,61	1,82	2,44	2,41	5,4

Аналіз отриманих даних дозволяє зробити наступні висновки: при збільшенні концентрації кремнію в розплаві положення першого максимуму кривої структурного фактору на змінюється, але зменшується його висота і зростає ширина за рахунок збільшення асиметричності висококутової гілки, положення другого й наступних максимумів зміщується в бік більших значень вектора розсіювання; найближча міжатомна відстань (r_1) в розплавах доевтектичного складу (евтектика при 12,2 ат. % Si) не значно зростає, а у

заевтектичних монотонно зменшується; концентраційна залежність площі A_1 , котра визначається координаційним оточенням атомів, в цілому корелює з концентраційною залежністю міжатомної відстані. Ці закономірності можна пояснити припустивши, що в бінарних розплавах виявляються особливості будови, притаманні чистим рідким компонентам. Наприклад, збільшення напівширини та асиметрії висококутової гілки першого максимуму кривих $a(S)$ бінарних розплавів обумовлено внеском від мікрогруповань із структурою рідкого Si, на першому максимумі кривої $a(S)$ якого існує інтенсивний вплив в цій же області кутів розсіювання (рис.1а). Цей результат свідчить на користь мікронеоднорідної будови розплавів, вміст кремнію в яких перевищує 10 ат.%. При меншому вмісті, структура розплавів формується на основі рідкого алюмінію (рис.1б).

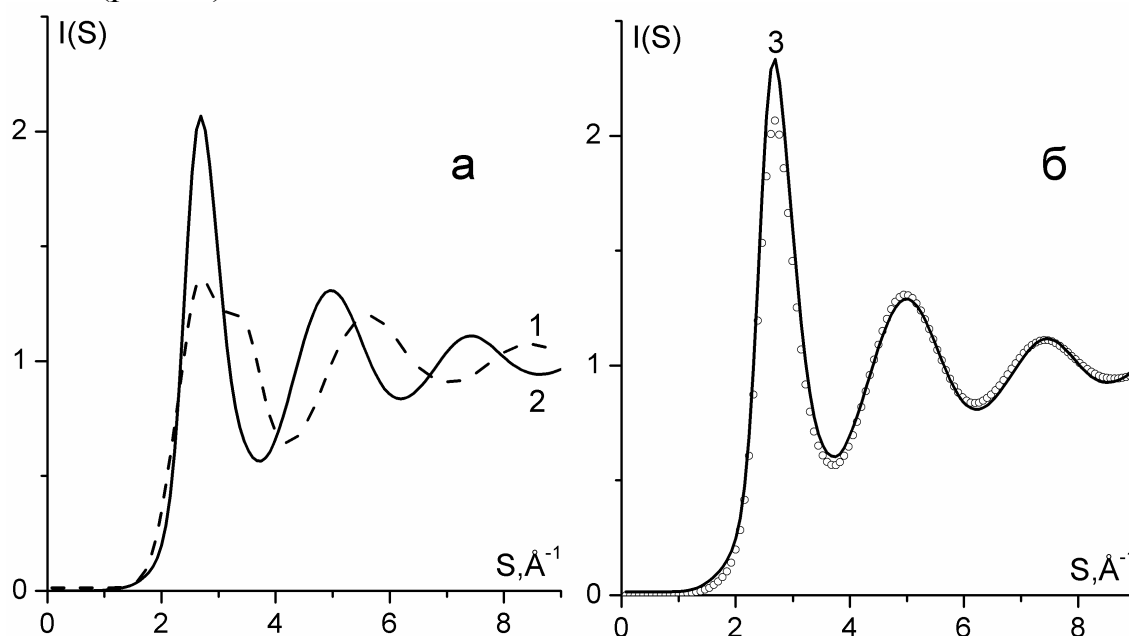


Рис. 1 Порівняння структурних факторів розплавів а) кремнію(1) і алюмінію(2); б) алюмінію (○) і алюміній – 10%Si (3)

Розплави із вмістом 35 та 60 ат.% Si досліджувалися при значних перегрівках над лінією ліквідусу. Важливим висновком є поступове зростання структурної однорідності розплавів при підвищенні температури як результат прогресуючої металізації рідкого кремнію, що виявляється у зменшенні числа найближчих сусідів та зменшенні найближчих міжатомних відстаней. Якщо перший факт є типовим для розплавів, то другий потребує детальнішого пояснення. У твердій фазі атоми Si пов'язані між собою ковалентними зв'язками, координаційне число дорівнює чотирьом, а при плавленні відбувається часткова металізація, що виявляється у значному зростанні електропровідності розплаву та координаційного числа (табл.1). Можна очікувати, що частина атомів Силіцію утворює ланцюжки флуктуаційного характеру із зв'язком ковалентного характеру. При подальшому підвищенні температури зростає кількість атомів, для яких характерний хаотичний розподіл, і середня міжатомна відстань зменшується.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Абраменко В. Л.	27, 29	Брусиловець А. І.	42
Аксiментьєва О. І.	310	Будiшевська О. Г.	216
Алан Валькаріус	122	Букрей А. О.	239
Алексєєв С. О.	46	Булгакова А. В.	92
Ананьєва Д. Ю.	230	Бунина З. Ю.	240
Андрієвський А. П.	160	Бурбан А. Ф.	260
Андрійко А. А.	39	Буровская А. А.	164
Андрійчук А. П.	232, 322	Бутузова Л. Ф.	182
Андрійко О. О.	79	Бучкевич І.	219
Андрійчук О. П.	320	Вакалюк А. В.	242, 243
Андрощук Д. С.	233	Вакслер Е. А.	244
Андрюшина О. С.	162	Варавин А. Н.	118
Анищенко А. А.	203	Вареников А. С.	245
Антал І. П.	129	Варзацкий О. А.	56
Антонюк Н. Г.	260	Варченко В. В.	94
Аргунов О. Н.	136	Ведь М. В.	233, 293
Арда Махамнад	119		308, 328
Базель Я. Р.	114	Венгель К. Г.	260
Байталюк Т. П.	88	Вербицкая А. В.	96
Барабан А. Ю.	154, 281, 332	Вергун В. М.	167
Барабаш Е. А.	312	Водолазкая Н. А.	252
Барсова З. В.	326	Водолазкая Н. А.	276
Баумер В. Н.	64	Войнова Е. В.	27
Баштинский С. А.	235	Вологжанина А. В.	56
Безугла Т. М.	242, 243	Володченко И. И.	247
Безуглий М. Ю.	237	Волосюк В. В.	203
Бекирова З. З.	18	Волошин Я. З.	56
Беликов К. Н.	41, 96	Воробей В. І.	166
Белоус А. Г.	71	Воронов А. С.	216
Белякова А. О.	90	Воронов С. А.	216
Берестнева Ю. В.	239	Гаголкіна З. О.	187
Белова О. О.	92	Гайда Г. З.	323
Богза С. Л.	172, 199	Гайдай О. В.	177, 193, 213
Богоявленская Е. В.	308	Гайдамака Т. В.	249
Богоявленська О. В.	261	Галатенко Н. А.	208
Божій О. С.	20	Гальченко Т. Г.	31
Бойченко А. А.	125	Галярник Д. М.	181
Болдирєва О. Ю.	314	Гаркавченко В. Г.	29
Бондарев Н. В.	235, 298	Герда В. І.	146
	302, 330	Гетьман Е. И.	25
Бондарев С. Н.	235, 298	Гликин М. А.	295
	302, 330	Глушкова М. А.	328
Бондус С. М.	22	Гнида М. П.	114
Борзенко О. В.	24	Годинчук Н. В.	250
Борисова Е. В.	25	Гомза Ю. В.	167

Гончар М. В.	323	Дятленко Л. М.	35
Гончаренко Е. И.	252	Егоров Р. Б.	110, 118
Горак Ю. І.	167	Ельцов С. В.	284, 312
Горбенко Ю. Ю.	310	Ермолаева Ю. В.	278
Горовая О. А.	110	Ефимов П. В.	244, 275
Гребенюк Н. Н.	94	Єленіч О. В.	37
Гребинежко А. П.	197	Єрмоленко І. Ю.	233
Грекова А. В.	186, 212	Єфімов П. В.	286
Гресь Д. В.	97	Жак О. В.	52
Григоренко. А. О.	166	Жарский Н. И.	27, 29
Григорова А. В.	254	Жигадло Є. Ю.	177
Григорович О. В.	282	Жмайло А. Д.	102
Гринева Н. И.	31	Жорник А. А.	265
Грицаенко С. В.	110, 118 119, 136	Жук Т. С.	188
Грицеляк Т. П.	339	Журба К. С.	103
Грищенко Г. О.	168	Загорулько О. С.	267
Грітченко О. Є.	98	Загrevский П. М.	104
Гріщенко Л. М.	242 243	Задерко О. М.	242, 243
Гросул А. А.	256	Зайцев В. М.	140
Губіна А. В.	264	Зайцева Н. В.	140
Гунчак С. А.	170	Замигайло Л. Л.	223
Гуріна Г. І.	69	Захаров А. Б.	269
Гурская И. А.	257	Зеленская А. А.	25
Гуртовая Е. В.	172	Зубеня Н. В.	106
Гуртовой Д. В.	230, 258	Зуй О. В.	152
Гушикем Й.	154	Зульфигаров А. О.	39
Давиденко О. О.	33	Иванченко П. А.	186, 212
Давідовіч І. С.	260	Ивченко Н. В.	104
Даниленко Г. О.	261	Ичетовкина Е. В.	178
Данилко Д. І.	173	Ільїнський О. І.	261
Дармограй Н. М.	100	Іщенко О. В.	314
Демченко С. А.	174	Казіміров В. П.	340
Денисова А. Ю.	257	Калиниченко Е. А.	280
Деркач Д. А.	262	Калиниченко К. В.	271
Дзевенко М.	63	Калитовська М. Б.	108
Діденко К. С.	264	Каличак Я.	63
Дідух І. Р.	148	Калкаманова О. С.	179
Дінок В. Є.	242, 243	Калугин О. Н.	338
Дорошенко А. О.	273, 282	Калюжний О. Ю.	339
Дрозд А. В.	147	Кама Али	119
Дубина Д. М.	176	Камалова Ю. А	284.
Дубина М. С.	188	Камнева Н. Н.	41
Дутка В. С.	310, 329, 339	Каниболоцкая Л. В.	280, 337
		Каратєєв А. М.	69
		Каратєєв А. М.	179

Каширин О. О.	119	Куц О. В.	292
Кириченко А. С.	29	Лавра В. М.	114
Клепо В. В.	187	Лагута А. Н.	312
Клименко К. А.	180	Лазарева А. О.	115
Клішин М. О.	42	Лашевич О. С.	286
Клочков В. К.	254	Левандовський І. А.	177, 193, 213
Книга А. Е.	110, 119	Лемишко Е. Н.	110
Кобилінська Н. Г.	90, 152	Лемишко Т. Н.	110
Коваленко В. Ю.	44	Лендел В. Г.	221
Ковальчук Є. П.	318, 323	Леонова Н. А.	111
Козак Н. В.	187, 264	Лесишина Ю. О.	247
Колесник А. В.	118	Линник Д. С.	287
Колисник А. В.	111	Лисачук Г. В.	62
Колісник К. В.	176	Лисенко В. В.	46
Колодезний Д. Ю.	273	Лисий О. Б.	52
Колос Н. Н.	223	Литвин В. А.	290
Комарський С. А.	184	Литвин Р. З.	167
Компанец М. А.	292	Литвин Ю. Ю.	284
Компанець М. О.	168	Литвиненко С. Л.	160
Коновалова О. В.	275	Литвинов Ю. Е.	292
Конуп В. О.	181	Лісняк В. В.	314
Коренкова І. Н.	182	Літвінов Д. О.	179
Коритко Д. М.	46	Лобачев В. Л.	35
Кормош Ж. О.	103, 106, 129	Лобзіна Ю. М.	117
Корнус І. В.	110, 118	Лобко Є. В.	187
	119, 136	Логвиненко І. Г.	188
Коровина А. С.	276	Лонгус К. С.	118, 119, 136
Коротич О. І.	184	Лукашова М. С.	96
Корсун Ю. В.	278	Луценко Н. В.	120
Косай А. А.	280	Луцишин В. М.	181
Костенко Л. С.	152	Лучкевич Є. Р.	181
Костова С. І.	186, 212	Лущик А. А.	189
Косьянов Д. Ю.	297	Лысейко Л. Н.	51
Кравченко В. В.	281	Любимов Д. І.	293
Кравченко О. С.	282	Любчак К. І.	191
Красноперова А. П.	265	Лябук С. І.	261
Красносельський С. С.	47	Ляшок Л. В.	24
Креч А. В.	49	Лящук С. Н.	164
Кривич О. Л.	113	Мазуренко Є. О.	122
Кудіна О. О.	216	Майба М. В.	328
Кулик А. В.	110, 118	Майборода О. І.	173
Куликов А. Ю.	125	Макарук О. В.	193
Курганська О. О.	213	Маланяк Х. І.	52
Кухарь М. В.	284	Малаховська-Росоха Т. О.	77
Куцевол Н. В.	237	Малько А. В.	124

Малюкин Ю. В.	254	Овчинова А. В.	218
Марковский А. А.	125	Одноволова А. М.	138
Мартиненко Л.	127	Оковитый С. И.	207
Мартинюк І. С.	192	Олейник Н. М.	164
Матвійчук О. Ю.	129	Опря В. А.	310
Матійчук В. С.	167	Орищин С. В.	52
Матьє Етьєнн	122	Осипов А. В.	139
Маханькова В. Г.	60	Островець А. И.	136
Медведев В. В.	54	Павленко В. А.	56
Медведев Е. Е.	295	Павлюк М. В.	60
Меломер Р. Г.	118	Падалко Е. И.	134
Мельник А. Ю.	136	Падалко И. И.	302
Мельник В. В.	110, 118 119, 136	Панасенко И. А.	202
Мельник Ю. В.	136	Паненко С. В.	227
Менькач С. В.	56	Пантелеєва Л. В.	179
Миргородская Ю. В.	297	Пантелеймонов А. В.	134, 150, 156
Мироняк М. О.	115, 117, 120	Панченко А. В.	62
Митченко С. А.	336	Панченко В. Г.	295
Михальчук В. М.	230	Папонов Б. В.	178, 202, 228
Михальчук В. М.	258	Пахомова В. М.	306
Михралиева А. А.	298	Пацай І. О.	132, 151
Мітленко О. Г.	177, 193	Пашинова О. В.	88, 127 142, 144
Мішура А. М.	176	Пенкова Л. В.	56
Могилевский В. Н.	136	Перевізник О. Б.	318
Мокшина Е. Г.	195	Пертель С. С.	170
Морозова Г. И.	131	Першина Е. Д.	334
Москалёв В. Б.	119	Пестова А. В.	62
Муатс А.	197	Петко К. І.	166
Мудрик О. І.	132	Петко К. І.	173
Муратов Н. Н.	51	Петрусенко С. Р.	73
Муратов О. С.	340	Питак О. Я.	62
Мчедлов-Петросян Н. О.	278	Питак Я. Н.	62
Мясоедов А. Ю.	300	Плесская Е. В.	104
Назаренко К. Г.	191	Плетенець А. В.	203
Невський О. В.	282	Погребская А. В.	110
Немец Н. Н.	134	Подобна І. О.	92
Нестерова О. Ю.	168	Пойманова О. Ю.	20
Никовская Г. Н.	250, 271	Потаскалов В. А.	39
Нищименко Г. А.	58	Похилко А. В.	304
Ніколаєв О. С.	199	Примаченко В. В.	31
Новиков Д. О.	136	Прищепа І. М.	306
Новіков В.	219	Проскурин Н. Н.	308
Новосельская Н. Г.	201	Пузан А. Н.	64
Обушак М. Д.	167, 205, 210	Пуляев С. А.	119

Пустовойченко М.	63	Сичук І. В.	320
Пушкарева Я. Н.	150	Сінельникова М. А.	224, 325
Радь Н. І.	205	Скородумова О. Б.	257
Райлян С. М.	140	Следзевская А. Б.	150
Рак Х. М.	329	Сливка М. В.	221
Ракша Е. В.	249, 316	Смага С. Р.	71
Рахім А.	154	Смирнова О. Ю.	44
Ренге В. П.	207	Собор Ю. К.	186, 212
Ренкевич А. Ю.	125	Совин О. Р.	132, 151
Решетняк Е. А.	104, 134	Сокольський В. Е.	33
Рибалко О. О.	142	Солов'ян А. А.	213
Різун Т. О.	144	Соловійов В. В.	22
Рій У. І.	310	Солопан С. А.	71
Родіонов В. М.	176	Солопан С. О.	37, 75
Рожнова Р. А.	162, 208	Софронов А. А.	332
Розанцев Г. М.	20	Софронов Д. С.	41, 74
Роїк О. С.	340	Станько О.	219
Роман А. О.	66	Стариков І. В.	136
Романовська Н. І.	146	Стасюк Н. Є.	323
Рошаль А. Д.	245	Степанова Д. С.	325
Рощина Е. В.	312	Стефанова М.	182
Рубайло А. Ю.	147	Стецюк О. М.	73
Рубцов В. І.	240	Стрельцова Е. А.	256
Рубцов В. І.	304	Суйков С. Ю.	172
Руденчик Т. В.	208	Сумарокова Г. С.	152
Рулева К. В.	316	Сычук І. В.	232, 322
Сабов М. Ю.	77	Сьомкіна О. В.	24
Савенко Н. В.	67	Тайдаков І. В.	47
Савка Р. Д.	210	Тананайко О. Ю.	122
Самченко Ю. М.	184	Таран Л. А.	213
Сарапійчук О. А.	157	Тарас Т. М.	181
Сафин В. А.	182	Тарасюк Н. Л.	326
Сафонова В. В.	314	Тарнавская А. А.	328
Сахненко М. Д.	233, 261, 293	Телепня Ю. В.	92
Сахненко Н. Д.	308, 328	Темников А. В.	118
Свечкарєв Д. А.	273	Терещенко В. Н.	214
Свечкарьов Д. А.	282	Тесак Х. А.	329
Седых О. О.	254	Тиванчук Ю.	63
Селедцов А. С.	316	Тимошук О. С.	98
Семенишин Д. І.	98	Тимченко В. В.	330
Семенюк Ю. Я.	318	Титова Н. П.	97, 102, 113 124, 131
Семибратова П. В.	150	Ткач В. І.	88, 115, 117, 120 127, 142, 144
Сердюк І. Э.	245	Ткаченко О. С.	154, 332
Сидоренко Д. В.	69		
Сиротчук О. А.	148		

Ткачук А. П.	203	Шанаєв А. М.	84
Тодосийчук Т. Т.	214	Шапкин В. А.	51
Токарев В. В.	74	Шарапа Д. І.	177, 193
Токарева І. А.	24	Швед О. М.	224, 325
Токарь А. В.	207	Шевченко О. В.	122
Туров О. В.	221	Шевченко Р. О.	293
Туровский Н. А.	239, 249	Шевчук Ю. В.	129
Умникова Е. Э.	119	Шевякин С. В.	67
Усенко А. Э.	134	Шендрик А. Н.	280, 337
Ушкалов Е. В.	118, 332	Шерстюк Ю. С.	338
Фатєєв Є. Д.	75	Шилін С. І.	85
Федорак Х. І.	216	Шило І. С.	178
Федоренко А. О.	334	Шишкин О. В.	54
Федоренко О. М.	334	Шишко А. Е.	227
Федорчук О. І.	90	Шишов А. В.	228
Федчук Л. В.	218	Штамбург В. В.	227
Федько Н. Ф.	218	Штефан В. В.	44, 49, 67
Фігурка О.	219	Шубіна Т. Е.	177, 193
Фізер М. М.	221	Шулик І. Г.	31
Філеп М. Й.	77	Щербина М. Г.	157
Хазипов О. В.	336	Щодрий В. Б.	339
Хан	119	Юрченко О. І.	97, 102, 110
Холін Ю. В.	154		113, 119, 124
Холоднюк П. Я.	156		131, 139, 84
Хоменко О. І.	216	Юхно Г. Д.	265
Христенко І. В.	262	Ядловський О. Є.	174
Христенко І. В.	154	Яковенко О. М.	340
Цихановская И. В.	257	Яцимирський А. В.	314
Цихановська І. В.	326	Яценко Л. Н.	214
Цяпало А. С.	337		
Чейпеш Т. О.	267		
Червонюк В. В.	232, 320, 322		
Черненко Л. В.	79		
Черненко Т. С.	80		
Черножук Т. В.	338		
Чернышева О. С.	138		
Чернякова Ю. Н.	25		
Чечина Н. В.	223		
Чешко А. О.	179		
Чигорін Е. М.	82		
Чиркина И. А.	62		
Чиркина М. А.	62		
Чичикало О. В.	224		
Шадманова В. И.	226		
Шамота Т. В.	176		

ЗМІСТ

Програма конференції.....	3
Неорганічна хімія	17
Аналітична хімія.....	87
Органічна хімія.....	159
Фізична хімія	229
Авторський покажчик	342

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

Четверта Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2012"
(ХКЧ'12)

Тези доповідей

23–26 квітня 2012 року

Відповідальні за випуск *Н. О. Леонова, Б. А. Дерка*

Комп'ютерна верстка *Я. В. Колесник*

Підписано до друку ХХ.04.12

Папір офсетний

Друк. арк – ?????

Ціна договірна

Обл.-вид. арк. – ?????

Формат 60x84/16

Друк різнограф

Наклад 150 прим.

Зам. ??? – ??
