

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна

V Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2013"
(ХКЧ'13)

Тези доповідей

22–25 квітня 2013 року

Харків
2013

V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2013" (ХКЧ'13), 22–25 квітня 2013 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013.– 305 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
Чебанов В. А.	зав. каф. теоретичної хімії, д.х.н., професор

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Калугін О. М.	Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., доцент
Дорошенко А. О.	заступник декана з наукової роботи, д.х.н., професор
Леонова Н. О.	інженер 1 кат. каф. хімічної метрології
Дерека Б. А.	голова СНТ факультету
Колесник Я. В.	доцент каф. неорганічної хімії, к.х.н.
Марков В. В.	м.н.с., асистент каф. хімічної метрології
Колодезний Д. Ю.	заст. голови СНТ хімічного факультету
Свечкарев Д. А.	с.н.с. НДІ хімії, кандидат хімічних наук
Зубарь В. О.	голова СНТ кафедри органічної хімії
Загорулько О. О.	голова СНТ кафедри фізичної хімії
Вовчинський І. С.	голова СНТ кафедри неорганічної хімії
Батрак А. С.	голова СНТ кафедри хімічної метрології
Захаров А. Б.	голова Ради аспірантів і докторантів хімічного факультету

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

22 квітня

Реєстрація та поселення учасників:	8 ⁰⁰ –18 ⁰⁰
Пішохідна екскурсія по Харкову	14 ⁰⁰ –19 ⁰⁰

23 квітня

Реєстрація, поселення учасників хол актової зали, 2 поверх	8 ⁰⁰ –12 ⁰⁰
Екскурсія до стадіону “Металіст”	10 ⁰⁰ –11 ⁰⁰
Урочисте відкриття конференції ауд. 7-79	12 ¹⁵ –12 ³⁰
Презентація науково-популярного комплексу Mendeleev Inc.....	12 ³⁰ –13 ¹⁵

Тренінг-презентація Chemical Abstracts Service (“CAS”), підрозділ Американського Хімічного Товариства (“ACS”). Велі-Пекка Хіттинен (Veli-Pekka Hyttinen), Regional Marketing Manager, SII for CAS

(Кауніайнен, Фінляндія)	13 ¹⁵ –14 ⁰⁰
Кофе-брейк	14 ⁰⁰ –14 ⁴⁵
Робота в секціях	15 ⁰⁰ –19 ⁰⁰
Екскурсія до обсерваторії	19 ⁰⁰ –20 ⁰⁰

Неорганічна хімія

<i>Ананьева Д. Ю., Гуртовой Д. В., Михальчук В. М.</i> Синтез и свойства эпоксидно-силоксановых композитов аминного отверждения	17
<i>Бабічук І. В., Орисик С. І., Пехньо В. І., Орисик В. В., Зборовський Ю. Л., Вовк М. В.</i> Синтез, будова та спектральні характеристики комплексів d-металів з 4-аміно-N-гідроксибензамідом	19
<i>Балюта І. В., Вітушкіна С. В.</i> Особливості будови комплексів Со (II) з псевдогалогенідними аніонами	21
<i>Березюк Н. П.</i> Синтез нових 2d цеолітних матеріалів шляхом деламінування цеоліту зі структурою UTL	22
<i>Філеп М. Й., Бібен В. М., Сабов М. Ю., Барчій І. Є., Малаховська-Росоха Т. О., Сабов В. І.</i> Фізико-хімічної взаємодія у взаємній системі $Tl_2Se + SnTe \leftrightarrow Tl_2Te + SnSe$	24
<i>Булгакова А. В., Софронов Д. С.</i> Получение частиц CuS	26
<i>Вакалюк А. В., Грищенко Л. Н., Задерко А. Н., Безуглая Т. Н., Радкевич В. З., Дюк В. Е.</i> Галогенирование углеродных волокнистых сорбентов	27
<i>Гапон Ю. К., Рябко В. О., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Зюбанова С. І.</i> Синтез сплавів вольфраму та молібдену з металами підгрупи феруму	29

<i>Герасимова В. В., Майба М. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В.</i> Формування покриттів змішаними оксидами $Ti_nO_m \cdot Sn_xO_y$ на сплавах титану в мікродуговому режимі.....	31
<i>Гіль А. А., Тьортих В. А. Яновська Е. С., Булах С. В.</i> Комплексоутворення перехідних металів з бромфеноловим синім, хімічно закріпленим на поверхні аміносилікагелю	33
<i>Гринда Ю. М., Киця А. Р., Базиляк Л. І., Медведевських Ю. Г.</i> Вплив кінетичних параметрів реакції відновлення іонів срібла гідразином на розмір отримуваних наносфер.....	34
<i>Дога П. Г.</i> Снижение безызлучательного переноса энергии в вязких растворах комплексных соединений лантанидов (III)	35
<i>Жарский Н. И., Абраменко В. Л.</i> Особенности синтеза и строения моно- и биядерных комплексов оксвольфрама(VI) с β -дикетонами.....	36
<i>Жумагелдиев Д. Д., Барсова З. В., Цихановская И. В.</i> Исследование растворимости магнитных жидкостей в воде	37
<i>Караманиц Л. Н., Прилипко Ю. С.</i> Исследование условий получения редкоземельных манганитов со структурой перовскита	38
<i>Красносельский С. С., Тайдаков И. В.</i> Синтез и кристаллическая структура комплексного соединения La (III) с дикетоном пиразольного ряда и 1,10-фенантролином.....	40
<i>Куценко І. П., Козачкова О. М., Царик Н. В., Пехньо В. І.</i> Комплексоутворення паладію(II) з [1-гідрокси-2(1H-імідазол-1-іл) етиліден] бісфосфоною (золедроною) кислотою	42
<i>Литвин В. А.</i> Потенціометричне дослідження емісії іонного срібла з гуматстабілізованих наночастинок срібла	44
<i>Мілашюс В. Е., Павлюк В. В.</i> Система Li–B–C.....	46
<i>Муратов О. С., Хандожинський Б. А., Роїк О. С., Казіміров В. П.</i> Рентгенодифракційне дослідження структури бінарних розплавів Ni-Si	48
<i>Нагорна О. В., Маханькова В. Г.</i> Гетерометалічні оксалатні комплекси Cu, Co та Mn з етилендіаміном як прекурсори шпінельних фаз.....	50

Аналітична хімія

<i>Бардак В. І., Кеда Т. Є., Линник Р. П., Запорожець О. А.</i> Імобілізований 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол як твердофазний люмінесцентний реагент	86
<i>Батрак А. С., Калиненко О. С., Дрозд А. В., Леонова Н. А.</i> Исследование состава и поведения комплексов меди (II) с диэтилдитиокарбаматом в водно-мицеллярной среде	88
<i>Баштинский С. А., Ренкевич А. Ю., Куликов А. Ю.</i> Восходящее элюирование в мицеллярной и субмицеллярной тонкослойной хроматографии.....	90

<i>Бунина З. Ю., Рубцов В. И.</i> Определение концентрации слабых кислот в их смеси оптимизацией математической модели потенциометрического титрования.....	92
<i>Буряченко С. В., Бурлака М. М., Грицаенко С. В., Жуковина А. В., Корнус И. В., Лонгус К. С., Лонгус Н. И., Пуляев С. А., Набока И. Е., Рыбалко С. В., Мельник В. В.</i> Применение атомно-абсорбционной и рентгеновской спектрометрии для исследования лечебных глин	94
<i>Вербицкая А. В., Лукашова М. С., Беликов К. Н.</i> Сравнение сорбционных свойств материалов на основе ковалентно и нековалентно закрепленных на поверхности (тия)каликсаренов.....	96
<i>Витт Ю. И., Калинин О. С., Дрозд А. В.</i> Реакции межлигандного обмена хелатов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом на 8-гидроксихинолин в водно-мицелярной среде	98
<i>Давыдова Р. Н., Лещев С. М.</i> Выделение и концентрирование непредельных фракций триглицеридов из растительных масел.....	99
<i>Дегтярёва М. Н., Варченко В. В., Беликов К. Н.</i> Изучение электрохимического окисления глюкозамина на металлических электродах с использованием циклической вольтамперометрии	101
<i>Жолоб О. А., Орысык С. И., Пехньо В. И., Орысык В. В., Зборовский Ю. Л., Вовк М. В.</i> Салицилиденгидразон аллилтиосемикарбазона как реагент для экстракционно-фотометрического разделения Ru(III), Rh(III) и Pd(II).....	102
<i>Журба К. С., Кормош Ж. О., Базель Я. Р.</i> Потенціометричні методи визначення 1-нафтілоцтової та 2,4-дихлорфеноксоцтової кислот.....	104
<i>Шевченко В. Н., Загrevский П. М., Пастушкина И. О., Решетняк Е. А., Островская В. М.</i> Раздельное цветометрическое определение металлов в их смеси с использованием реагентной индикаторной бумаги.....	105
<i>Зубеня Н. В., Кормош Ж. О., Базель Я. Р., Корольчук С. I.</i> Ион-селективный электрод із плівковою мембраною на основі тетрафенілборату для визначення дифеніл- N,N',N''-трифенілгуанідинію	107
<i>Кац А. А., Прокоф'єва Ю. Г., Мироняк М. О., Авдієнко Т. М., Ткач В. I.</i> Електрохімічне визначення стевіозиду в косметичній продукції.....	108
<i>Клименко Ю. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения железа путем применения поверхностно-активных веществ	110
<i>Коваленко В. В., Маковский Р. В., Бутузова Л. Ф.</i> Потенциальная возможность использования газов термической переработки углей Донбасса	111
<i>Лещев С. М., Кондрев В. С., Антончик В. В.</i> Влияние природы углеводородного радикала органических неэлектролитов различных классов и природы растворителя на кажущуюся эффективность сольватации их функциональных групп.....	113

<i>Луговой К. С., Бугай А. Н., Алемасова А. С., Коротина Д. В.</i> Кинетические параметры атомизации из твердых проб в атомизаторе «печь-пламя» с нелинейным описанием атомно-абсорбционного сигнала	115
<i>Кривич О. Л., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Повышение чувствительности атомно – абсорбционного определения цинка	117
<i>Леонова Н. А., Дрозд А. В.</i> Спектрофотометрическое определение концентраций Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде в зависимости от двух интенсивных параметров...	119

Органічна хімія

<i>Бабак Н. Л., Гелла И. М., Липсон В. В.</i> Реакционная способность и особенности конформационного поведения илиденовых производных аллобетулина.....	157
<i>Бондаренко Н. О., Колісник К. В., Мішура А. М., Шамота Т. В., Родіонов В. М.</i> Енантіомерне розділення D_3 -трисгомокубіламіну	159
<i>Ильяшенко Р. Ю., Бородин О. О., Дорошенко А. О.</i> Синтез и спектральные свойства 2,5-бис[2-(5-фенилоксазол-2-ил)фенил]-1,3,4-оксадиазола.....	160
<i>Бубен Р. Г., Хоменко О. І., Кудіна О. О., Будішевська О. Г., Воронов С. А.</i> Солюбілізація ліпофільних речовин у водних міцеллярних розчинах амфифільного пар цетилполіоксиетилпіромелітату	162
<i>Волосяк В. В., Штамбург В. В., Аніщенко А. О.</i> Взаємодія п-хлорфеніл-глюксальгідрата з тіосечовинами	164
<i>Воробей В. М., Петко К. І.</i> Гетероциклізації на основі о-нітрофеніліміну гексафтороацетону	166
<i>Герасименко М. В., Курніль Б. Б.</i> Оптимізований синтез C_4 -трифлуороборатів калію	167
<i>Глібов Є. К., Москвіна В. С., Хиля В. П.</i> 7-гідрокси-6(8)-[(диетиламіно)метил]-кумарини в реакціях О- та N-алкілювання.....	168
<i>Гомза Ю. В., Мізюк В. Л., Карп'як В. В.</i> Особливості величин хімічних зміщень протонів у фрагментах $C(O)CH_2C(O)$ спектрів ЯМР 1H деяких β -дикарбонільних сполук	170
<i>Гребенюк І. В., Каратєєв А. М., Гуріна Г. І.</i> Аналіз взаємозв'язку параметрів складу та властивостей уралкідних олігомерів	172
<i>Грищенко Г. О., Нестерова О. Ю., Компанець М. О.</i> Аеробна ароматизація та кінетичні аспекти 1,4-дигідропіридинів у присутності каталітичної системи $Co(II)/NHPI$	174
<i>Демчук З. І., Жолобко О. Ю., Будішевська О. Г., Воронов С. А.</i> Гідрогелі на основі хітозану і дисукцинатів поліетиленгліколів як носії лікарських препаратів.....	175
<i>Дубина М. С., Курніль Б. Б.</i> Синтез функціоналізованих 1,4,5,6-тетрагідроциклопентапіразолів.....	177

<i>Жигadlo Є. Ю., Мітленко О. Г., Шевченко М., Гайдай О. В., Левандовський І. А.</i> Синтез третинних похідних D ₃ -трисгомокубану.....	178
<i>Звягин Е. Н., Сараєв В. Е., Чебанов В. А.</i> Комплексоны для ионов различных металлов: тетразолы, синтез и свойства.....	179
<i>Іванов П. В., Штамбург В. В., Аніщенко А. О.</i> N-Cl похідні 1-гідрокси-2-окисульфонамідів.....	180
<i>Кононович Ю. Н., Сажников В. А., Музафаров А. М.</i> Синтез новых пиридиниевых производных дикетонатов дифторида бора.....	181
<i>Костів І. С., Маршалок Г. О., Ятчишин Й. Й., Маршалок О. І.</i> Дослідження процесу одержання 2-гідроксиетил-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилату.....	182
<i>Кочанова Ю. В., Янатьєва Н. С., Пендюх В. В.</i> Исследования биологической активности 4-арил-3,5-диаминопиперазола и его синтетического предшественника.....	184
<i>Кулешова О. О., Хилія О. В., Воловенко Ю. М.</i> Синтез та перетворення 2-гетарил-2-(тетрагідро-1H-2-піроліліден)ацетонітрилів.....	185
<i>Курмач М. М., Брицун В. М.</i> Рециклізація 1-алкіл-6-алкілтіо-5-бензоїл-3-етоксикарбоніл-1,2-дигідропіридин-2-онів при дії азотовмісних 1,4- і 1,5-динуклеофільних реагентів.....	187

Фізична хімія

<i>Быкова О. С., Сунденко А. В., Камнева Н. Н.</i> Протолитические свойства бромфенолового синего и тимолового синего в мицеллярной среде катионного ПАВ с добавками бутанола-1.....	220
<i>Блуденко А. В., Букет О. І., Нагорний О. В., Лінючева О. В., Хомак К. В.</i> Стабілізація коефіцієнту перетворення амперометричного газового сенсора оксидуванням робочого електрода.....	222
<i>Бордюг А. І., Цихановская И. В., Денисова А. Ю., Скородумова О. Б.</i> Физико-химические характеристики липидов с добавлением магнетита и водоросли <i>dunaliella salina</i>	224
<i>Бунина З. Ю., Рубцов В. И.</i> Практическое применение оптимизации математической модели потенциометрического титрования.....	225
<i>Вовчинский И. С., Калугин О. Н.</i> Валидация моделей силовых полей для мд моделирования и структура физиологического раствора.....	227
<i>Гаголкіна З. О., Лобко Є. В., Козак Н. В., Нестеренко Г. М., Клепко В. В.</i> Термоокиснювальна деструкція кобальтвмісних сітчастих поліетеруретанів.....	229
<i>Горобець М. І.</i> Сольватация и ассоциация в растворах некоторых солей лития в диметилсульфоксиде.....	231
<i>Стрельцова Е. А., Гросул А. А., Попова И. В.</i> Адсорбция твинов из смешанных водных растворов с додецилсульфатом натрия на парафине.....	233

<i>Гусяк Н., Кобаса І.</i> Фотокаталітична активність TiO_2 , Сенсibilізованого 1,3,3-триметил-2[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)проп-1-еніл]-3Н-індоліум VF_4^-	235
<i>Демчина О. І.</i> Полімерні матеріали та органо-неорганічні наноккомпозити з протонпровідними властивостями	237
<i>Джура Г. С., Ефимов П. В.</i> Физико-химические свойства бинарных жидких систем на основе первичных алифатических спиртов	239
<i>Журавель А. В.</i> Теоретические методы оценок липофильности органических соединений	240
<i>Загорулько О. С., Чейнеш Т. О.</i> Особливості протолітичних рівноваг флуоресцеїну в присутності агрегатів водорозчинних катіонних калікс[4]аренів різної гідрофобності.....	242
<i>Запорожец И. А.</i> Топологические индексы в описании физико-химических свойств насыщенных углеводов	244
<i>Захаров А. Б.</i> Электрические свойства неальтернантных углеводов в локальной теории связанных кластеров	246
<i>Коверга В. А., Мареха Б. А., Калугин О. Н.</i> Исследование гамма-бутиролактона методами колебательной спектроскопии	248
<i>Козырев А. В., Бондарев Н. В.</i> Прогнозирование силы уксусной кислоты в водно-органических растворителях	250
<i>Колодезный Д. Ю., Свечкарёв Д. А., Кириченко А. В., Дорошенко А. О.</i> Изучение характера взаимодействия 3-гидроксихромона с додекантиол-стабилизированными наночастицами золота	252
<i>Корень Я. М.</i> Дослідження кінетики утворення композитів поліаніліну з благородними металами	254
<i>Лагута А. Н., Ельцов С. В.</i> Влияние поверхностно-активных веществ на скорость взаимодействия ФФ с гидроксид ионом.....	256
<i>Линник Д. С.</i> Гальванический элемент с алюминиевым анодом и спиртовым раствором электролита	258

24 квітня

Експерсія до Музею історії Харківського національного університету ім В. Н. Каразіна 11⁰⁰–12⁰⁰

Презентація міжнародних наукових видань, що реферуються наукометричною базою SCOPUS, за участю редакторів Central European Journal of Chemistry та Journal of Molecular Liquids ауд. 7-79 13²⁰–14⁰⁰

SCOPUS – Evaluation and Promotion of Ukrainian research results/ SCOPUS – оцінка і просування результатів українських наукових досліджень. Хундзяк Ігор (Igor Hundziak), Голкевич Петр (Piotr Gołkiewicz), регіональні менеджери компанії Ельзевір у Центральній і Східній Європі (Амстердам, Нідерланди) ауд. 7-79 14⁰⁰–14⁴⁵
 Робота в секціях 15⁰⁰–19³⁰
 Урочисте закриття конференції ауд. 7-79 19³⁰–20⁰⁰

Неорганічна хімія

- Наливкина А. О., Шевкопляс В. Н., Бутузова Л. Ф. Перспективы переработки первичных смол сернистых углей 52
- Одноволова А. М., Софронов Д. С. Получение субмикронных частиц Fe₂O₃ 54
- Погоренко Ю. В., Пшеничний Р. М., Омельчук А. О. Електропровідність складних фторидів на основі РЗЕ 55
- Полищук А. В., Шматкова Н. В. Синтез, строение и противовоспалительная активность комплексов олова (IV) с салицилоил-гидразонами 4-R-замещённых бензальдегида (R = OCH₃, Br, N(CH₃)₂) 56
- Пузан А. Н., Баумер В. Н., Ващенко В. В. Исследование полиморфизма безводных оксалатов марганца и кадмия 58
- Рассолова Л. О., Юнін Є. О., Круглицька В. Я. Дослідження впливу армуючого наповнювача на фізико-механічні властивості будівельних сумішей 60
- Репіч Г. Г., Орисик С. І., Пехньо В. І., Орисик В. В., Зборовський Ю. Л., Вовк М. В. Синтез та будова комплексів d-металів з салициліденгідразоном алілтіосемикарбазону 62
- Романів І. М., Ромака Л. П. Особливості взаємодії компонентів у системах {Sm, Gd, Ho}–Ag–Sn 64
- Сависько А. Е., Вьюнник И. Н. Влияние температуры и давления на аномальную электрическую проводимость протона в воде 66

<i>Смаль Ю. О., Чигорін Е. М.</i> Прямий синтез, будова та властивості поліядерних $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ комплексів з основами Шиффа	68
<i>Татарчук Т. Р., Старко І. Ю., Лясковська М. Р., Мислін М. В.</i> Хімічна гомогенізація та квазіструктурне моделювання поверхневих взаємодій в синтезі шпінельних алюмінатів	70
<i>Гарнавська О. В., Овчаренко О. О., Сахненко М. Д.</i> Кінетика електроосадження наноконпозиційних покриттів на основі міді та нікелю	72
<i>Толчинская Е.</i> Автоклавний синтез трихлортрипиридинмолибдена(III).....	73
<i>Фесенко С. А., Файдюк Н. В., Сокольський В. Е.</i> Рентгенографічне дослідження евтектичного складу системи $\text{NaF} - \text{LiF} - \text{NdF}_3$ та $\text{NaF} - \text{LiF} - \text{LaF}_3$ в твердому та рідкому стані.....	74
<i>Чебышев К. А., Гетьман Е. И., Пасечник Л. В.</i> Проводимость молибдатов неодима, модифицированных ниобием	75
<i>Черненко Т. С.</i> Взаємодія розчину рідкого скла з компонентами електродного покриття	77
<i>Черненко Т. С.</i> Вплив термообробки та процеси отвердження композитів на основі рідкого скла.....	79
<i>Шилін С. І.</i> Комплекси тіоціанату заліза(II) з заміщеними піразинами	81
<i>Юзенко Н. А., Питак Я. Н.</i> Периклазо-шпинельные огнеупоры с добавкой плавленной шпинели.....	82
<i>Юрченко А. В., Петренко І. І., Пахомова В. М.</i> Особливості процесів структуроутворення в системі поліметилсилоксан-аеросил	83

Аналітична хімія

<i>Линючев А. Г., Мирошниченко Ю. С., Линючева О. В., Кушмирук А. И.</i> Поведение высокодисперсного титана и каталитически активных материалов на его основе в хлорной кислоте.....	121
<i>Линючев А. Г., Мирошниченко Ю. С., Линючева О. В., Гомеля Н. Д.</i> Блок-модули на основе сенсора и генератора хлора для интегрированного комплекса средств контроля газовых выбросов	123
<i>Лобенко С. А., Черногор Т. А., Мусаева М. В., Симонова Т. Н.</i> Экстракционное извлечение комплексов висмута(III) и его спектрофотометрическое определение с применением двухфазных водных систем... 125	125
<i>Лозинська Л. В., Тимошук О. С.</i> Спектрофотометрія 5-гідрокси-4-іміно-1,3-тіазалідин-2-ону та 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4Н-піразол-4-іліден)гідразино]-бензенсульфонату натрію	127
<i>Буряченко С. В., Бугаевский А. А., Юрченко О. И., Жуковина А. В., Грицаенко С. В., Штых В. Е., Штых С. В., Гололобов А. А., Лонгус К. С., Корнус И. В., Мельник В. В.</i> Уравнения, описывающие химические системы со ступенчатыми равновесиями в продуктах питания	129

<i>Луценко Н. В., Мироняк М. О., Ткач В. І.</i> Визначення гліцирризину методами амперометричного титрування та прямої потенціометрії.....	130
<i>Ляшенко В. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на атомно-абсорбционное определение меди.....	132
<i>Малько А. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на аналитический сигнал при атомно – абсорбционном определении кадмия.....	133
<i>Матвійчук О. Ю., Кормош Ж. О.</i> Умови утворення та екстракції іонного асоціату мелоксикаму з астрафлосином та розробка спектрофотометричної методики на його основі.....	134
<i>Моисеев А. А., Ханин В. А., Доровской А. В.</i> Разработка новых подходов к идентификации и количественному определению компонентов многокомпонентных систем методом ВЭЖХ.....	136
<i>Муленко Д. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Влияние природы и концентрации поверхностно – активных веществ на аналитический сигнал при атомно-абсорбционном определении никеля.....	138
<i>Никитина А. Д., Фадеева И. М., Зиолковский Д. В.</i> Метрологические характеристики спектрометра с детектором на базе ПЗС-сенсора.....	139
<i>Онищук А. В., Лещев С. М.</i> Экстракция ароматических углеводов растворами солей в полярных органических растворителях.....	141
<i>Папонов Б. В., Могилевский В. Н., Пуляев С. А., Книга А. Е., Егоров Р. Б., Кулик А. В., Панасенко И. А., Пасько Д. А., Шевченко В. В., Жуковина А. В., Грицаенко С. В., Корнус И. В., Мельник В. В.</i> Исследование кислотно-основных свойств гипсуровой кислоты.....	143
<i>Романовська Н. І., Зайцев В. М., Герда В. І.</i> Сорбційне концентрування CrO_4^{2-} -йонів на аніонітах функціоналізованих ЧАС.....	145
<i>Сиротчук О. А., Дідух І. Р.</i> Особливості застосування нерухомих фаз з полярною вставкою як альтернативних до класичних алкільних фаз.....	147
<i>Сошникова А. Ю., Алемасова А. С., Пономаренко О. А.</i> Атомизация солей алюминия в присутствии комплексообразующих модификаторов в графитовых печах при электротермической атомизации.....	149
<i>Сумарокова Г. С., Линник Р. П., Зінько Л. С., Запорожець О. А.</i> Сорбційно-хемілюмінесцентне визначення фосфору у формі гетерополікомплексу.....	151
<i>Белова О. О., Теленя Ю. В., Подобна І. О.</i> Ультразвук в аналізі поліграфічних фарб та газет на вміст плюмбуму та хрому.....	153
<i>Холоднюк П. Я., Пушкарева Я. Н.</i> Новый подход к кластеризации данных в качественном химическом анализе.....	155

Органічна хімія

<i>Левіч С. В., Михальченко Є. К.</i> Синтетичні дослідження в ряду похідних 3-бензилксантину.....	188
<i>Макеєва Л. В., Гладир І. І., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А.</i> Метод синтезу фероцену, кон'югованого фолієвою кислотою.....	190
<i>Морозова А. Д., Муравьева Е. А., Чебанов В. А.</i> Многокомпонентный синтез азолопиридиновых и азолопиримидиновых гетероциклических систем, содержащих гидроксипропан-2-иллинкерную группу.....	192
<i>М'якота О. С., Мітіна Н. Є., Заїченко О. С.</i> Отримання функціональних блокполімерів з реакційноздатними пероксидними фрагментами.....	193
<i>Назаренко Н. В., Зябко Н. А., Колос Н. Н.</i> Новый подход к функционализированным 3-арилхиноксалинам.....	195
<i>Нещадін А. О., Піткович Х. Є., Литвин Р. З., Горак Ю. І., Матійчук В. С., Обушак М. Д.</i> Нові варіанти арилювання гетероциклів ароматичними солями діазонію.....	197
<i>Павловская Т. Л., Липсон В. В.</i> Domino-реакции изатинов, α -Аминокислот и олефиновых диполярофилов в синтезе спирооксидолов.....	199
<i>Петрова О. Н., Замигайло Л. Л., Липсон В. В.</i> Трехкомпонентные циклоконденсации арилглиокселей, аминоксолов и циклогексан-1,3-дионов.....	200
<i>Рублева Л. И., Левандовский В. Ю., Попович Т. С.</i> Гидролиз сульфохлоридов анилидов сульфокислот в водном диоксане различной полярности.....	202
<i>Sahno J. O., Sharaev K. O., Solovyayn A. A., Gayday A. V., Levandovskiy I. A.</i> Synthesis and separation of disubstituted of pentacyclo[6.3.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]undecane.....	204
<i>Тарасюк Т. М.</i> Взаємодія ізомерних похідних 1,4- та 4,1-бензотіазепін S,S-діоксидів з реагентом Вільсмейера та DMFDMA.....	205
<i>Ткаченко В. В., Чебанов В. А.</i> Изучение многокомпонентных взаимодействий 5-амино-3-метилизоксазола с амидами ацетоуксусной кислоты и альдегидами.....	206
<i>Ткаченко С. В., Хорошилов Г. Е., Демчак И. В.</i> Синтез индолизинпиримидинона на основе 3-алкоксикарбонил-2-амино-1-цианоиндолизинов.....	207
<i>Феськов И. А., Карпов Е. Н., Дяченко В. Д.</i> Стереоселективный синтез и алкилирование 4-алкил-3,5-дикарбамоилпиридин-2(1H)-тионов.....	208
<i>Хрусталева А. Н., Фролов К. А., Доценко В. В., Кривоколыско С. Г.</i> Аминометилирование производных 6-амино -2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилов.....	210
<i>Шарапов В. Ю., Горобец Н. Ю., Свечкарев Д. А.</i> Исследование реакции нуклеофильного замещения фтора в ряду производных 2-арилбензимидазола в условиях микроволнового нагрева.....	212

<i>Швец Е. Г., Кулык О. Г., Колосов М. А., Орлов В. Д.</i>	
5-циннамоилпроизводные 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов	213
<i>Мурашевич Б. В., Шрейбер К. А., Гуменюк А. И.</i> Новый способ синтеза амидразонов хинонов	214
<i>Языков Н. А., Чепурной С. А., Рублева Л. И.</i> Этаноллиз стерически затрудненных аренсульфохлоридов	215
<i>Яловикова А. И., Нестерова О. Ю.</i> Використання рицинової олії в синтезі поліуретанів	217

Фізична хімія

<i>Мигрин Д. С., Кийко С. М., Силина Я. В., Советюк Е. М.</i> Сольватирующая способность и сольватохромные эффекты красителя Райхардта в смешанных растворителях	260
<i>Міхрالیєва А. А., Ткаченко О. С.</i> Зондування малими іонами поверхні аміноксерогелю, одержаного золь-гель методом при використанні в якості темплату ЦТАБ	262
<i>Миценчук В. В., Ткачук М. М.</i> Часова самоорганізація в електрохімічних системах з відновленням аніонів	264
<i>Неїло А. Б., Пахомова В. М.</i> Особливості формування структури наповненого полімеру в присутності цеолітвмісних порід	266
<i>Одосій Л., Кобаса І.</i> Фотокаталітичне відновлення метиленового блакитного формальдегідом у присутності TiO_2 , сенсibilізованого карбоціаніновим барвником	268
<i>Radalko I. I., Ushkalov E. V., Tkachenko O. S., Panteleimonov A. V.</i> The removal of active bright blue from aqueous solutions using silica modified with 1-methylimidazolium chloride	269
<i>Переверзева Т. Г., Герцик О. М., Бойчишин Л. М., Сеньків Н. П.</i> Вплив змінного магнітного поля та термообробки на електрохімічні характеристики аморфного сплаву на основі феруму	271
<i>Перепелиця Ю. О., Огар М. О., Стецишин Ю. Б., Коструба А. М., Марінцова Н. Г., Новіков В. П.</i> Визначення поверхневого натягу нових прищеплених наночарів полі(N-метакрилоїл-L-амінокислот) на поверхні пероксидованого скла	273
<i>Пужанская Е. П., Чернецкая В. В.</i> Интенсификация флотационного выделения РЗЭ из водных растворов	274
<i>Романов С. А., Зубатюк Т. А., Шишкин О. В.</i> М06-2х енергии образования дейтерированных пар оснований нуклеиновых кислот Ade-Thy, Gua-Cyd	276
<i>Рощина Е. В., Шеховцов С. В., Ельцов С. В.</i> Синтез и спектральные свойства 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфоталеина	277
<i>Стамати А. М., Роганова Е. А.</i> Сравнительный анализ эффективности энтеросорбентов разной природы	279

<i>Токарев В. В., Черановский В. О.</i> Энергетический спектр и магнитные свойства квазиодномерных ферромагнетиков на основе двуядерных комплексов переходных металлов	281
<i>Матвиенко В. Г., Траховцов Н. Ю.</i> Равновесие жидкость – пар в системе диоксид углерода – диэтиленгликоль – N-метилпирролидон при повышенных давлениях.....	283
<i>Филатов Я. И., Мареха Б. А., Калугин О. Н.</i> Эффекты переноса электронной плотности в ионной паре $[M^+M^+][BF_4^-]$	285
<i>Харитонова Ю. Н.</i> Квантовохимические расчеты сольватохромии π -сопряженных систем	287
<i>Харченко А. Ю., Камнева Н. М.</i> Вплив добавок бутанолу-1 на протолітичні рівноваги індикатора н-децилфлуоресцеїну в міцелярному середовищі цетилтриметиламоній броміду.....	288
<i>Хованець Н. В., Нечипорук В. В., Юзькова В. Д.</i> Множинність та осциляції в електрохімічних системах з одним електроактивним компонентом на окисно-відновних електродах	290
<i>Хулап В. В., Христенко И. В.</i> Зондирование поверхности сорбентов стандартным бетаиновым индикатором	292
<i>Шароватова Т. В., Нестерова Е. Ю.</i> Исследование влияния катализатора горения с пластифицирующим действием на кинетику отверждения жидкой фазы СТРТ.....	294
<i>Шерстюк Ю. С., Черножук Т. В., Калугин О. Н.</i> Электрическая проводимость и ассоциация в растворах LiBOB и LiBF ₄ в смеси пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном (50:50)	296

25 квітня

Від'їзд учасників конференції

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Ананьева Д. Ю., Гуртовой Д. В., Михальчук В. М.

Донецкий национальный университет

ananeva.d@mail.ru

Получение композитных материалов по прежнему остается перспективным направлением химии высокомолекулярных соединений. Использование золь-гель технологии позволяет формировать многокомпонентные полимерные системы высокой степени однородности, и дает возможность контролировать размер наночастиц наполнителя в процессе их синтеза. Органо-неорганические композиты, полученные с помощью золь-гель технологии, обладают разнообразием полезных свойств, таких как прочность, гибкость, высокая термостойкость, а также хорошие механические и оптические характеристики.

Целью данной работы было получить оптически прозрачные эпоксидно-силоксановые композиты, изучить морфологию материалов, а также определить концентрации полисилоксановых частиц (ПСЧ), которые обеспечивают оптимальные значения термомеханических свойств композитов.

В качестве основы полимерной матрицы была выбрана эпоксидная смола EPONEX 1510, отверждение проводили с использованием аминного отвердителя Jeffamine® T403. Наполнитель формировали золь-гель методом из тетраэтоксисилана (ТЭОС) и аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС), взятых в соотношениях 1:0; 1:1; 0:1 соответственно. Золи получали под действием водного раствора HNO_3 в присутствии ацетона.

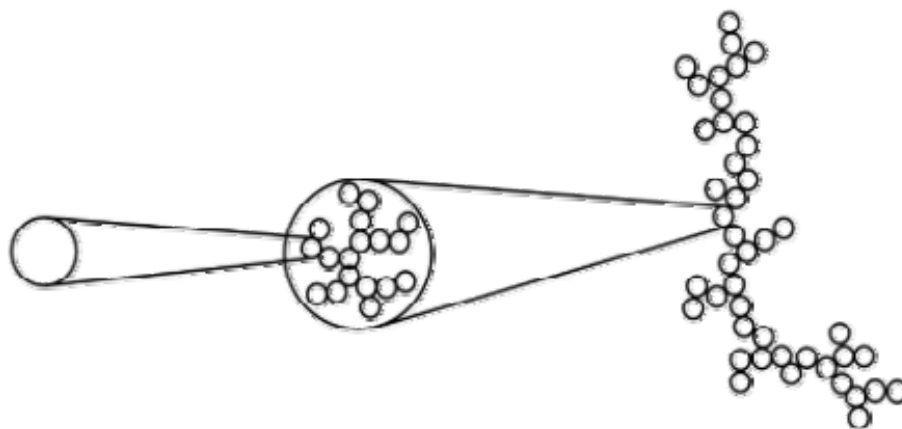


Рис. 1. Структура силоксанового наполнителя, полученная на основе данных малоуглового рассеивания рентгеновских лучей

Структуру и морфологию полученных материалов оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии на поверхности сколов блочных образцов. Полученные данные показали, что формирование ПСЧ в соотношении ТЭОС:АПТЭС=1:1 способствует более равномерному

распределению наполнителя в объеме матрицы. Методом малоуглового рассеивания рентгеновских лучей было установлено, что ПСЧ представляют собой агрегаты двухуровневой организации (Рис. 1), которые формируются из частиц с высокой степенью разветвленности.

Проведенные реологические исследования для системы «эпоксидная смола – амин – наполнитель» показали, что введение возрастающего количества ПСЧ приводит к снижению времени гелеобразования. Это позволяет утверждать, что данные композиты можно использовать при заделке/заливке в строительных и ремонтных работах.

Данные термомеханического анализа показали, что системы с АПТЭС (1:1 и 0:1) дают резкое повышение густоты сетки и модуля высокоэластичности уже при добавке 0.5 масс.% ПСЧ, а величины температуры стеклования и густоты сшивки имеют антибатную зависимость, что можно объяснить формированием наполнителем пространственной сетки. Методом дериватографии были получены аэрогели наполнителя из композитов, которые дали возможность утверждать образование такой структуры. Установлено, что с повышением ПСЧ наблюдается постепенное увеличение размеров аэрогеля, который при 3% сохраняют форму исходных композитных пленок.

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСІВ d-МЕТАЛІВ З 4-АМІНО-N-ГІДРОКСИБЕНЗАМІДОМ

*Бабічук І. В.¹, Орисик С. І.¹, Пехньо В. І.¹,
Орисик В. В.², Зборовський Ю. Л.², Вовк М. В.²*

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

² Інститут органічної хімії НАН України

orysyk@ionc.kiev.ua

4-Аміно-N-гідроксибензамід (АГБА) належить до класу гідроксамових кислот і характеризується низкою важливих комплексоутворюючих властивостей: амбідентатністю, тобто можливістю O,O-, N,O-, N- або O- та місткової координації; схильністю координуватися у ролі нейтральних або ацидогруп; високою σ -донорною здатністю при N-координації; утворенням стабільних аніонних комплексів з іонами 3d-елементів. Все це дозволяє розглядати АГБА як зручний об'єкт для отримання моно-, бі- та поліядерних комплексів, цікавих як з точки зору структурного моделювання активних центрів деяких металоферментів, так і в перспективі вивчення магнітних властивостей та отримання молекулярних магнітних матеріалів.

При дослідженні комплексоутворення встановлено, що АГБА взаємодіє з іонами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} за типом O,O-координації з депротонуванням (або без нього) гідроксильної групи, що залежить від pH середовища (схема 1).

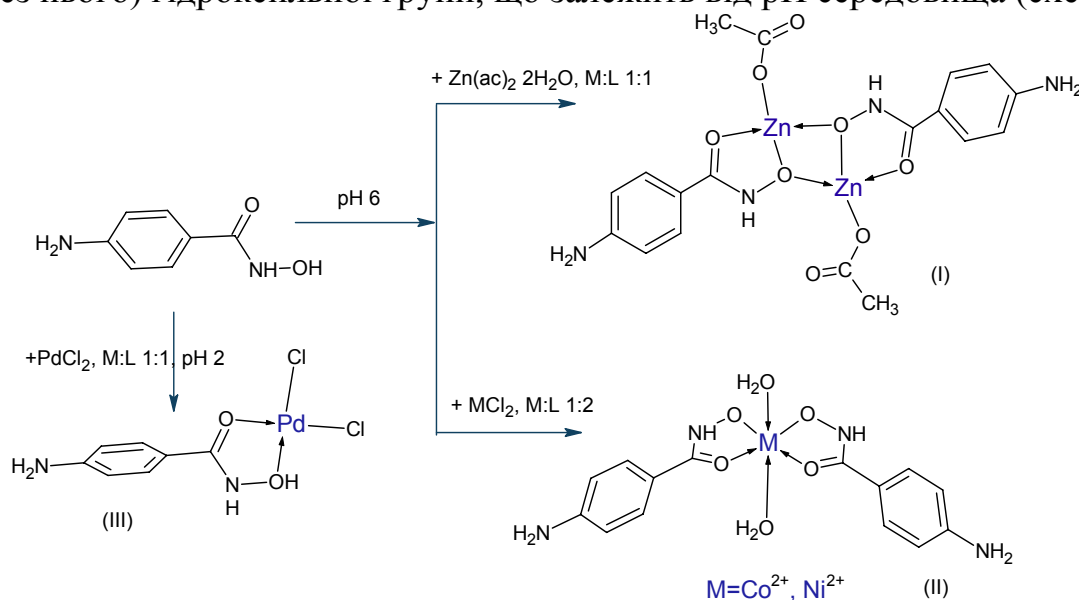


Схема 1

При проведенні реакції комплексоутворення з іонами цинку у співвідношенні M:L=1:1 отримано біядерний комплекс (I) з O,O-координацією ліганду, в якому іони цинку зв'язані між собою містковим киснем монодепротонованої гідроксильної групи. Вільні координаційні місця в іоні цинку займають молекули оцтової кислоти, про що свідчать дані ПМР (рис. 1). Крім того, в ПМР спектрі комплексу всі сигнали протонів зазнають зміщення як

в сильне, так і слабе поле. При цьому найбільшого слабопольного зсуву зазнає сигнал протона NH групи, що входить до складу утвореного металоциклу.

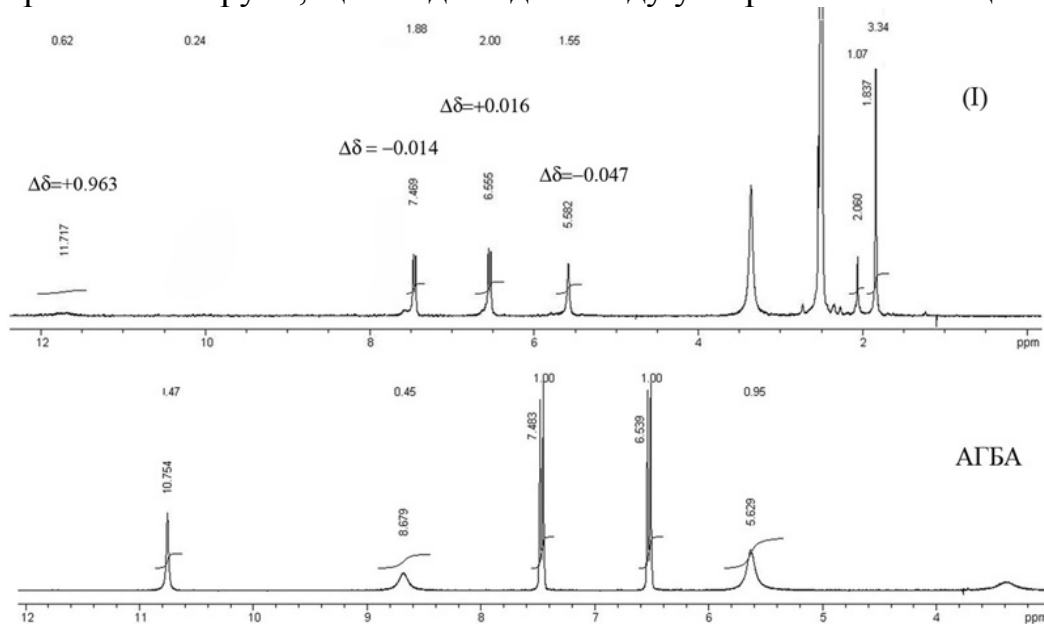


Рис. 1. Спектри ПМР АГБА та комплексу (I)

Електронний спектр АГБА представляє собою одну широку смугу з максимумом поглинання при 35700 см^{-1} . Однак, розклад її на Гаусові компоненти показав наявність чотирьох складових, обумовлених внутрішньолігандними електронними переходами $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ анілінового фрагмента та $n \rightarrow \pi^*$ переходами (C=O) групи (рис. 2). В комплексах іонів Co^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} смуги поглинання даних електронних переходів зміщені в довгохвильову область спектру на $\Delta\nu = 150\text{--}450\text{ см}^{-1}$, що свідчить про участь групи (C=O) в координації до центрального іона металу. В комплексі паладію, крім внутрішньолігандних електронних переходів, присутні ще і смуги поглинання при 30400 см^{-1} , обумовлені переходами з переносом заряду з ліганду на метал, що свідчить про формування викривленого гетероатомного плоскочватратного координаційного вузла (рис. 2).

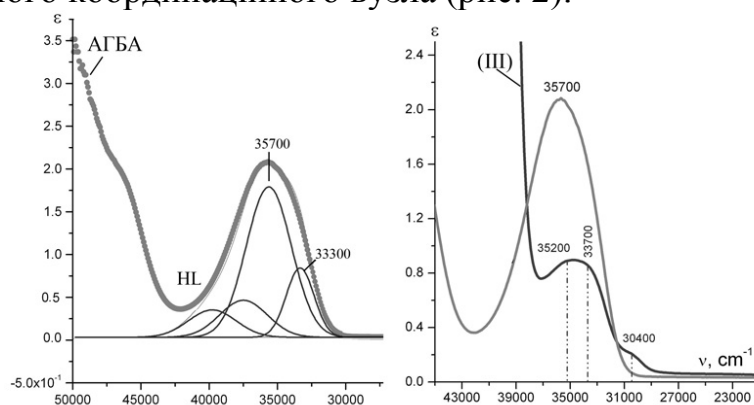


Рис. 2 ЕСП АГБА та комплексу (III)

Дані ІЧ спектрів також підтверджують, що в комплексах Co(II) та Ni(II) координація АГБА проходить з депротонуванням гідроксильної групи, на що вказує відсутність у височастотній області спектру характерної смуги поглинання $\nu(\text{OH})$ при 3429 см^{-1} . Крім того відбувається зсув $\nu(\text{C=O})$ на 20 см^{-1} , (з 1644 до 1620 см^{-1}) зумовлений координацією її до центрального іона металу.

ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ КОМПЛЕКСІВ Co (II) З ПСЕВДОГАЛОГЕНІДНИМИ АНІОНАМИ

Балюта І. В., Вітушкіна С. В.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
balyuta2007@ukr.net

Комплекси перехідних металів на основі псевдогалогенідних аніонів являються предметом значної кількості досліджень. Така цікавість пояснюється великою різноманітністю типів структур, які можливі завдяки амполідентатності псевдогалогенідних лігандів. Примітна їх чітко виражена схильність до утворення лігандних містків, що призводить до утворення координаційних полімерів. Розвиток даного напрямку в хімії псевдогалогенідів відбувається завдяки можливості створення матеріалів із заданими магнітними та оптичними властивостями. А саме заміною центрального атома та лігандів можна впливати на топологію полімерної мережі.

Дана робота проведена з метою синтезу та дослідження особливостей будови змішано-лігандних комплексів Co(II) на основі триціанметаніду та диціанаміду з 1,10-фенантроліном та 2,2'-біпіридином. В ході досягнення поставленої мети були одержані комплекси Кобальту (II) з триціанметанідом $C(CN)_3^-$ (tcm) (з солігандом 2,2'-біпіридин) складу $[Co(tcm)_2(bpy)]_n$ (I) та (з солігандом 1,10-фенантролін) складу $[Co(phen)_3](tcm)_2$ (II), а також комплекс Кобальту (II) з диціанамідом $N(CN)_2^-$ (dca) (соліганд - 1,10-фенантролін) складу $[Co(dca)_2(phen)_2]$ (III). Дослідження отриманих координаційних сполук проводились за допомогою елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії та РСА.

Комплекс (III) складається з дискретних молекул, при цьому реалізується монодентатна координація dca аніонів та бідентатна координація молекул 1,10-фенантроліну. Атом Кобальту має квазіоктаедричне оточення та досягає координаційного числа 6 завдяки чотирьом атомам Нітрогену від двох молекул phen, та двом – від двох dca аніонів.

Комплекси (I) та (II) мають відмінний від комплексу (III) склад, що впливає на їхню будову. Комплекс (I) являється координаційним полімером завдяки містковій функції tcm аніону. Комплекс (II) має істотно іншу будову у зв'язку з тим, що tcm аніон не входить до внутрішньої сфери. 2,2'-Біпіридин та 1,10-фенантролін координують Co(II) як бідентатні ліганди, займаючи два координаційних місця у внутрішній сфері, відповідно.

СИНТЕЗ НОВИХ 2D ЦЕОЛІТНИХ МАТЕРІАЛІВ ШЛЯХОМ ДЕЛАМІНУВАННЯ ЦЕОЛІТУ ЗІ СТРУКТУРОЮ UTL

Березюк Н. П.

НТУУ «Київський Політехнічний Інститут»

natasha_berezuk@mail.ru

Традиційний розвиток хімії цеолітів фокусується на створенні нових цеолітних матеріалів передусім на основі цеолітів, яким притаманні наявність розвиненої тримірної системи пор. Проте останніми роками почала інтенсивно розвиватися область досліджень, що ставить за мету формування ультра-тонких або нанорозмірних матеріалів на основі силікатів та алюмосилікатів, тобто ансамблів цеоліто-подібних шарів товщиною близько однієї елементарної комірки в різному просторовому оточенні [1,2].

На противагу традиційним цеолітам, кристали таких 2D матеріалів, зберігаючи властивості типових цеолітів, такі як пористість та сильна кислотність, можуть бути постсинтетично модифіковані з утворенням нових ієрархічних архітектур, або матеріалів з покращеними властивостями для різноманітних областей використання.

Тривимірний каркас UTL утворений шарами, паралельними площині і з'єднаними між собою парами 4-членних кілець, що формують D4R BCO (рис. 1, а, б). У складі каркасу UTL можна виділити 12 нееквівалентних позицій Т атомів (рис. 2). На підставі даних РСА з використанням уточнення Рітвельда було знайдено, що атоми германію переважно локалізовані в позиціях T11 і T12 і входять до складу D4R BCO каркасу UTL [3,4].

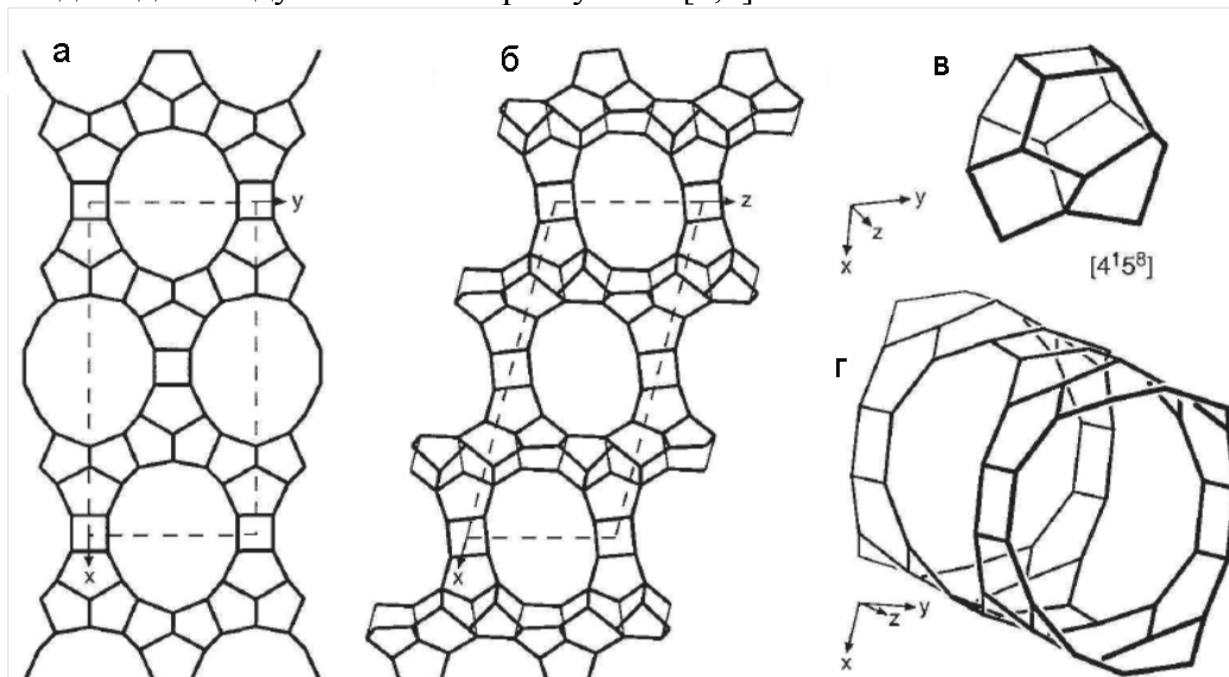


Рис.1. Будова каркасу цеоліту UTL: проекція вздовж осі z (а); проекція вздовж осі y (б); порожнини $[4^1 5^8]$ в силікатних шарах (в); перетин 14- та 12-членних каналів (г).

Таким чином, цеоліт UTL є тривимірним цеолітом та характеризується наявністю 12- та 14-членних пор, що перетинаються. Його структура може бути описана як неперервні силікатні (чи елементсилікатні шари) з'єднані подвійними елементсилікатними кільцями (кубами), що містять чотири тетраедричних атоми (рис. 2). Цеоліти зі структурою UTL можуть бути синтезовані із досить високим вмістом германію в структурі, який, як відомо локалізується головним чином в D4R структурних одиницях. Оскільки зв'язки Si-O-Ge та Ge-O-Ge є гідролітично менш стабільними порівняно із Si-O-Si то це призводить до ситуації, коли між шарові структурні одиниці D4R є більш чутливими до гідролізу ніж силікатні шари і така нестабільність може бути для селективного розриву силікатних шарів без порушення їх цілісності (розшарування).

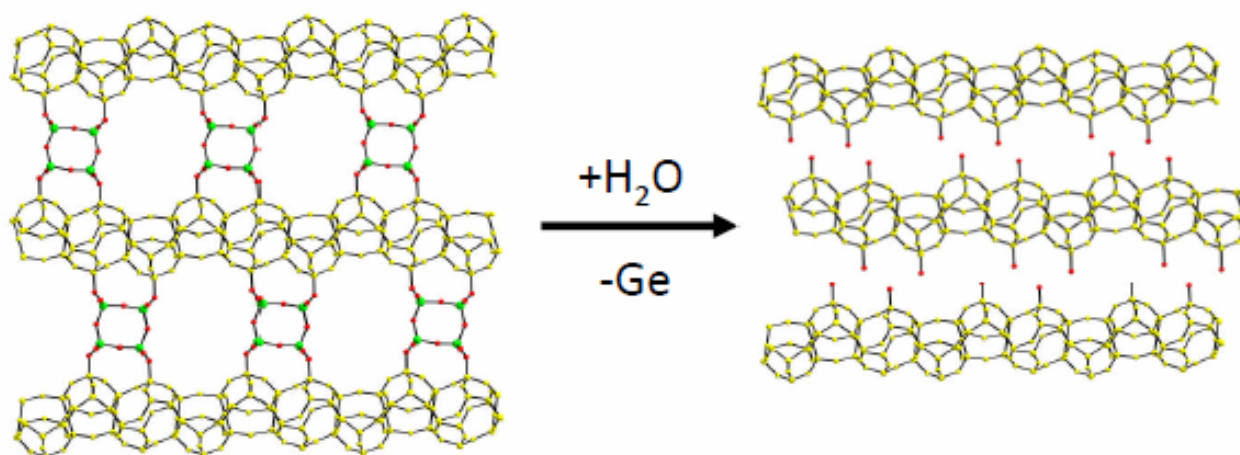


Рис.2. Схематичний вигляд 3D в 2D перетворення для цеоліту UTL.

Було досліджено, що трансформація 3D цеоліту UTL в 2D матеріали може мати місце при досить м'яких умовах. Встановлено, що процес деламінування та наступного просторового розділення цеолітних моношарів найбільш ефективно перебігає при 95 °С в середовищі 0,01 – 0,1 М HCl. Дослідження залежності ступеню деламінування цеолітів від часу обробки показали, що процес розщеплення цеолітних структур починається досить швидко (в межах 5 хвилин) та супроводжується визріванням тривалістю близько 10 годин, впродовж чого упорядкування деламінованих шарів досягає максимуму.

- [1] Čejka, J.; van Bekkum, H.; Corma, A.; Schüth, F. (Eds.) Introduction to Zeolite Science and Practise, Stud. Surf. Sci. Catal.; 3rd ed.; Vol. 168 Elsevier: Amsterdam, 2007.
- [2] Cundy, C. S.; Cox, P. A. Chem. Rev. 2003, 103, 663-701.
- [3] Jiang, J. X.; Yu, J. H.; Corma, A. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 3120-3145.
- [4] Shvets O.V., Kasian N., Zukal A., Pinkas J., Čejka J. // Chem. Mater. – 2010. – Vol. 22. – P.3482–3495

ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЯ У ВЗАЄМНІЙ СИСТЕМІ $\text{Tl}_2\text{Se} + \text{SnTe} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Te} + \text{SnSe}$

*Філеп М. Й.², Бібен В. М.¹, Сабов М. Ю.¹, Барчій І. Є.¹,
Малаховська-Росоха Т. О.², Сабов В. І.²*

¹ ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

² НДІ ФХТТ, м. Ужгород

mfilep23@mail.ru

Останні роки було виявлено ряд складних халькогенідних матеріалів, з високими показниками термоелектричної добротності [1-3]. Особливий інтерес викликають сполуки типу Tl_4MeX_3 (Me-Sn,Pb; X-Se,Te), які кристалізуються у тетрагональній сингонії: ПГ $P4/ncc$ ($\text{Tl}_4\text{Sn(Pb)Se}_3$) [2,3] та $I4/mcm$ ($\text{Tl}_4\text{Sn(Pb)Te}_3$) [1,4]. Враховуючи подібність кристалічної ґратки між ними варто очікувати утворення широких областей твердих розчинів. Слід зазначити, що дані фази реалізуються у потрібній взаємній системі $\text{Tl}_2\text{Se} + \text{SnTe} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Te} + \text{SnSe}$.

Дослідженню фазових рівноваг у взаємній системі $\text{Tl}_2\text{Se} + \text{SnTe} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Te} + \text{SnSe}$ передувало визначення в ній квазібінарних перерізів.

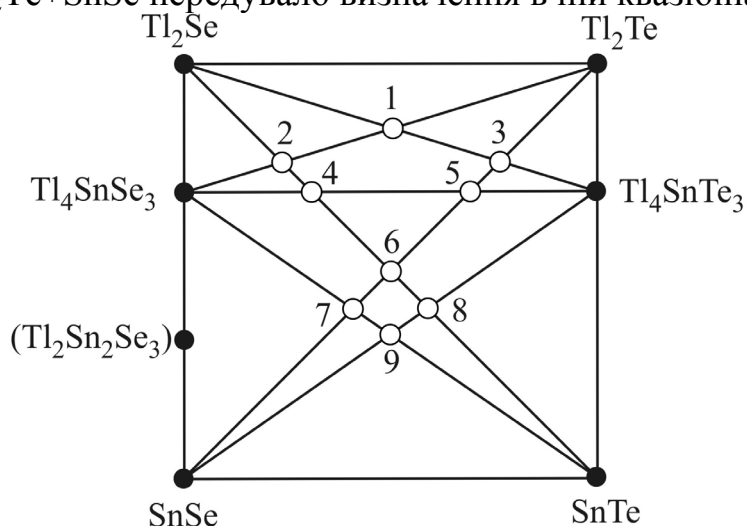


Рис.1. Можливі квазібінарні перерізи у взаємній системі
 $\text{Tl}_2\text{Se} + \text{SnTe} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Te} + \text{SnSe}$

Для цього було синтезовано ряд сплавів, які знаходяться у точках перетину можливих квазібінарних перерізів. Синтез сплавів проводили у вакуумованих кварцових ампулах прямим однотемпературним методом. Фазовий склад отриманих зразків встановлювали рентгенівським фазовим (РФА) та мікроструктурним аналізами (МСА).

В результаті дослідження встановлено квазібінарність трьох перерізів: $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$, $\text{SnSe}-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_3-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$, а також часткову квазібінарність перерізу $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ (рис.2).

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії на квазібінарних та частково квазібінарних перерізах прямим однотемпературним методом було синтезовано 9 сплавів через кожні 10 мол.%. Отриманні сплави досліджувались методами диференційного термічного аналізу (ДТА), РФА та МСА.

Системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$, $\text{SnSe}-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_3-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ відносяться до евтектичного типу. Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ характеризується широкою протяжністю граничного твердого розчину на основі Tl_4SnTe_3 . У системі $\text{SnSe}-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$, крім евтектичного також проходить метатектичний процес, на основі поліморфного перетворення SnSe . Переріз $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ не досліджувався, оскільки сполука $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3$ існує лише у вузькому інтервалі температур (640-683 К).

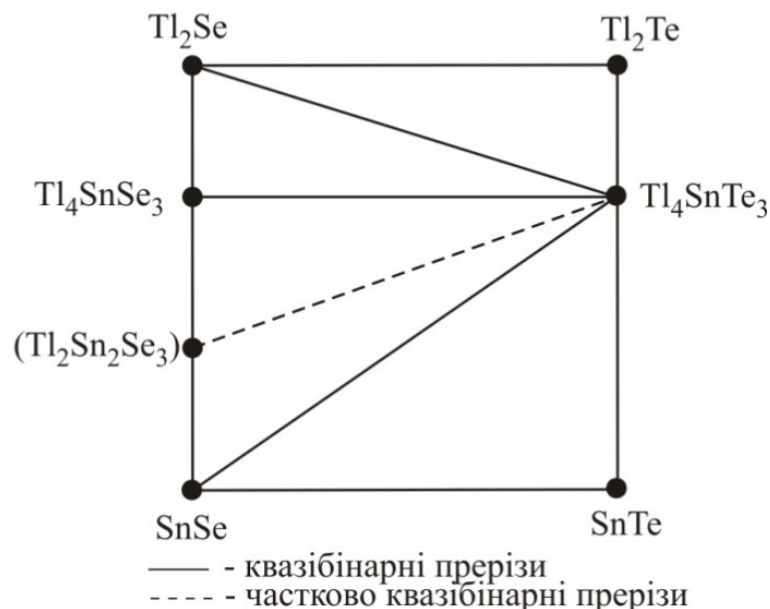


Рис.2. Квазібінарні та частково квазібінарні прерізи потрійної взаємної системи $\text{Tl}_2\text{Se}+\text{SnTe} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Te}+\text{SnSe}$

Триангуляція квадрату складу потрійної взаємної системи $\text{Tl}_2\text{Se}+\text{SnTe} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Te}+\text{SnSe}$ за допомогою стабільних діагональних прерізів $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$, $\text{SnSe}-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ та $\text{Tl}_4\text{SnSe}_3-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ дало можливість виявити чотири вторинні квазіпотрійні системи.

[1] Atsuko Kosuga, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka. Thermoelectric properties of Tl-X-Te (X=Pb, Sn, Ge) systems // Mater. Res. Soc. – 2006. – Vol. 886. – P. 063705 1-4.

[2] Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчий І.Є., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги в системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SnSe}$, одержання та властивості монокристалів сполуки Tl_4SnSe_3 // Укр. хим. журн. – 2009. – т.75, № 2. – С. 89-91.

[3] Малаховская-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Барчий И.Е., Переш Е.Ю.. Фазовые равновесия в системе $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{PbSe}$, выращивание и свойства монокристаллов Tl_4PbSe_3 // Неорганические материалы. – 2011. – т. 47, № 7. – С. 784-786.

[4] Bradtmoeller S., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_4SnTe_3 und Tl_4PbTe_3 // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1993. – S 1155-1160.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧАСТИЦ CuS

Булгакова А. В., Софронов Д. С.

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

bulgakova.alena.vladimirovna@gmail.com

Сульфид меди CuS является перспективным материалом для оптоэлектроники и фотовольтаики. Кроме того, CuS рассматривается как перспективный сорбционный материал для извлечения ионов тяжелых металлов и радионуклидов из водных объектов.

Цель работы состояла в изучении влияние анионного состава, pH раствора, соотношения концентрации реагентов на морфологические характеристики частиц CuS и определение условий получения порошка CuS с размером частиц менее 100 нм. Осаждение проводили из 0,1-1 М растворов нитрата, сульфата и хлорида меди тиомочевинной. pH растворов варьировали от 8 до 12 добавлением водного раствора аммиака и гидроксида калия. Температура осаждения составляла 100 °С.

Независимо от условий осаждения по данным рентгенофазового анализа фиксируется образование гексагональной фазы CuS.

Из нитратных растворов при pH 8 и соотношении $c((\text{NH}_2)_2\text{CS}):c(\text{Cu}^{2+})$ 1:1 формируется мелкодисперсный порошок, состоящий из сферических частиц (менее 100 нм). Увеличение соотношения $c((\text{NH}_2)_2\text{CS}):c(\text{Cu}^{2+})$ и повышение pH осаждения приводит к укрупнению частиц до 1,5 мкм. При этом замена аниона прекурсора соли на SO_4^{2-} способствует уменьшению размера сферических частиц до 1 мкм, а на Cl^- – до 0,7 мкм.

Установлено, что оптимальными условиями для получения порошка CuS с размерами частицы менее 100 нм является осаждение при pH 8-9 и соотношении $c((\text{NH}_2)_2\text{CS}):c(\text{Cu}^{2+})$ 1:1 из хлоридным или нитратных растворов. Выход целевого продукта составляет 80-90%.

Полученный порошок CuS с размером частиц менее 100 нм исследовали степень извлечения ионов Ce^{3+} , Eu^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и Sr^{2+} при различных pH. Установлено, что максимальная степень извлечения 95-98% наблюдается для ионов Ce^{3+} и Eu^{3+} в диапазоне pH 5-9, ионов Fe^{3+} при pH 6-9 и ионов Al^{3+} при pH 4-8. Степень извлечения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} и Sr^{2+} возрастает при повышении pH и достигает 80%, 82% и 25% соответственно при pH 8.

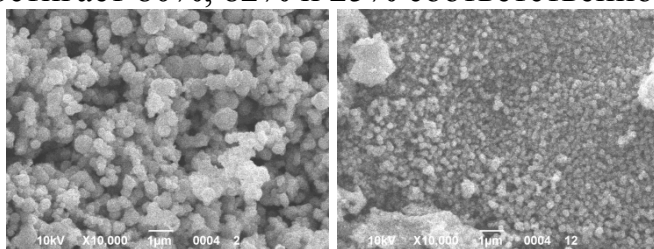


Рис. 1. Микрофотографии частиц сульфида меди, осажденного из нитратного раствора при $c((\text{NH}_2)_2\text{CS}):c(\text{Cu}^{2+})$ 2:1 и pH 12 (а) и сульфатного раствора при $c((\text{NH}_2)_2\text{CS}):c(\text{Cu}^{2+})$ 1:1 и pH 10 (б).

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ

*Вакалюк А. В., Грищенко Л. Н., Задерко А. Н.,
Безуглая Т. Н., Радкевич В. З.², Дюк В. Е.*

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

² Институт физико-органической химии НАН Беларуси

vakaliukanna@ukr.net

Перспективность использования углеродных волокнистых сорбентов (УВС) для создания высокоактивных гетерогенных катализаторов обусловлена комплексом их свойств, среди которых наиболее важными являются большая удельная поверхность, высокая термическая и гидролитическая устойчивость. Разработка методов функционализации поверхностного слоя УВС обеспечивает возможность получения каталитических систем с активными центрами, которые формируются за счет определенных функциональных групп.

Химическая инертность углеродной матрицы УВС обуславливает необходимость предварительного галогенирования поверхности и получения галогенсодержащего прекурсора для дальнейшего замещения атомов галогена (брома или хлора) на другие функциональные группы.

Для химического модифицирования использовали УВС "Бусофит" с удельной поверхностью 1200 м²/г. Согласно разработанным методикам проводили:

- бромирование УВС водным раствором Br₂-KBr;
- хлорирование УВС парами CCl₄ при 550°C;
- замещение атомов галогена на серосодержащие функциональные группы с последующим превращением их в SO₃H-группы, которые являются каталитически активными центрами кислотно-основных процессов.

Концентрацию брома, хлора и серы в образцах модифицированного УВС определяли методом химического анализа (ХА). Исследование термической устойчивости проводили с помощью термогравиметрического анализа (ТГА), термопрограммированной десорбции с ИК-спектрометрической регистрацией продуктов (ТПДИК) и термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС).

Как было установлено ХА, концентрация брома в бромированных образцах в зависимости от условий химической обработки составляет 0,5-1 ммоль/г. При длительном хранении при комнатной температуре концентрация брома в образцах не изменяется. Согласно данным ТГА десорбция брома при нагревании происходит в двух температурных интервалах: при 160-330°C и выше 400°C (рис. 1, **a**), причем в температурном интервале 160-400°C потеря массы бромированных образцов в 4 раза выше по сравнению с исходным УВС. Анализ данных ТПДМС показал, что десорбция брома с поверхности бромированных образцов УВС происходит в виде HBr: в масс-спектрах присутствуют фрагменты с m/z 80 и 82 в равном соотношении, что соответствует природному соотношению изотопов брома.

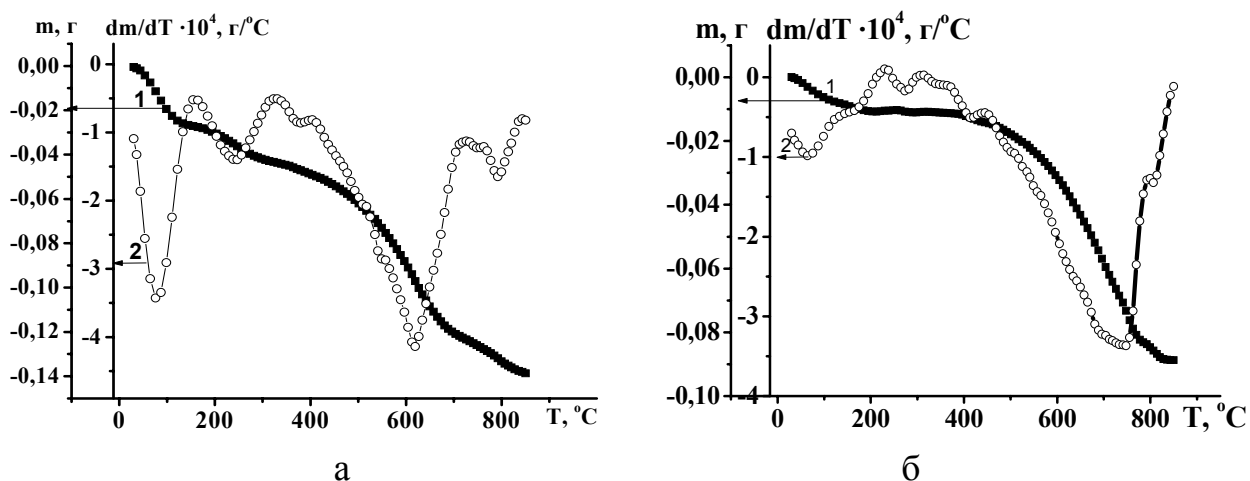


Рис. 1. Температурные зависимости потери массы в интегральной (1) и дифференциальной (2) форме для бромированного (а) и хлорированного (б) образцов УВС

Методом ТПДИК установлено, что количество десорбирующихся с поверхности оксидов углерода (особенно СО) для бромированных образцов существенно выше по сравнению с исходным УВС. Данные ТПДМС также подтверждают увеличение количества кислородсодержащих групп в поверхностном слое бромированных образцов УВС. Полученные данные свидетельствуют об окислении поверхности волокон, которое протекает параллельно с бромированием.

Установлено, что во время хлорирования (CCl_4 , 550°C) происходит параллельный процесс декарбоксилирования поверхности УВС. Основным продуктом десорбции является CO_2 , причем процесс декарбоксилирования практически полностью завершается за 50-60 мин. Кроме карбоксильных групп с поверхности удаляется часть лактонных и ангидридных групп.

Для образцов УВС, которые были прохлорированы по разработанной методике, концентрация хлора в поверхностном слое составляет 4 ммоль/г (ХА). Согласно данным ТГА десорбция хлора происходит при температуре выше 500°C (рис. 1, б). Методом ТПДМС установлено, что хлор десорбируется в виде HCl (m/z 36 и 38, а интенсивность сигналов $I_{36}:I_{38}$ примерно 3:1, что соответствует природному соотношению изотопов хлора). Учитывая высокие температуры десорбции HCl , можно предположить, что этот процесс является свободнорадикальным.

На основе бромированных и хлорированных образцов УВС получены катализаторы, проявляющие значительную активность в модельной реакции дегидратации изопропилового спирта. Поверхностные активные центры (SO_3H -группы) этих катализаторов были получены в результате замещения атомов галогенов на меркаптогруппы, окисленные в дальнейшем до SO_3H -групп. Показано, что предварительное галогенирование УВС обеспечивает получение катализаторов с большей концентрацией SO_3H -групп, а также приводит к снижению (на 50-70 градусов) температуры полного превращения изопропилового спирта в пропилен по сравнению с негалогенированными SO_3H -содержащими образцами.

СИНТЕЗ СПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ ТА МОЛІБДЕНУ З МЕТАЛАМИ ПІДГРУПИ ФЕРУМУ

Гапон Ю. К., Рябко В. О., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Зюбанова С. І.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
yuliano4ka@inbox.ru

До ефективних способів синтезу матеріалів, які володіють заданим рівнем функціональних властивостей, можна віднести гальванохімічне модифікування поверхні, головним чином, за рахунок нанесення різноманітних бінарних або багатокomпонентних сплавів. Одержання синергетичних сплавів заданої структури, необхідного складу та відповідних властивостей відіграє важливу роль у створенні засобів сучасної техніки й технологій. Повною мірою до таких сплавів відносять і багатокomпонентні сплави на основі вольфраму і молібдену.

Як відомо, покриття вольфрамом та молібденом із водних розчинів можна одержувати лише у вигляді сплавів з металами підгрупи феруму, для нанесення яких використовують нетоксичні розчини вольфраматів або/та молібдатів. Сплави металів підгрупи заліза з молібденом або вольфрамом мають високу твердість, зносо- та корозійну стійкість, при цьому більшість з цих якостей зберігається і за досить високих температур. Саме це й обумовило зацікавленість дослідників в створенні таких матеріалів.

На сьогоднішній день для електролітичного осадження сплавів підгрупи заліза з вольфрамом та/або молібденом існує значна кількість електролітів [1]. Сплави, осадженні з простих електролітів, містять незначну кількість Mo та W (до 15 %), а при збільшенні їх вмісту зростають внутрішні напруження і сплав розтріскується, тому найбільш розповсюдженими є електролітами на основі полілігандних систем [2, 3].

Гальванохімічне осадження сплаву Co-Mo-W та Fe-Mo проводили з амонійно-цитратного та цитратного електролітів, відповідно. При використанні уніполярного імпульсного струму, амплітуду якого варіювали в діапазоні 4-12,5 А/дм², тривалість імпульсу 1-20 мс, тривалість паузи 2-20 мс. Для електролізу використовували копланарно розташовані розчинні аноди з кобальту (для сплаву Co-Mo-W) та нерозчинні - нержавіючої сталі (для сплаву Fe-Mo). Як матеріал основи використовували сталеві пластини.

Одержання сплавів проводили із застосуванням імпульсів струму за допомогою потенціостату ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8. Для дослідження поверхні зразків використовували скануючий електронний мікроскоп ZEISS EVO 40XVP. Зображення поверхні зразків (рис.1.) отримували за допомогою реєстрації вторинних електронів (BSE) шляхом сканування електронного пучка по поверхні, які дозволяють з високою роздільною здатністю та доброю контрастністю досліджувати топографію (нерівності) поверхні. Фотографії поверхні отримували при збільшеннях 100, 500, 1000 та 2000 разів. Для обробки зображень використовували програмне середовище SmartSEM.

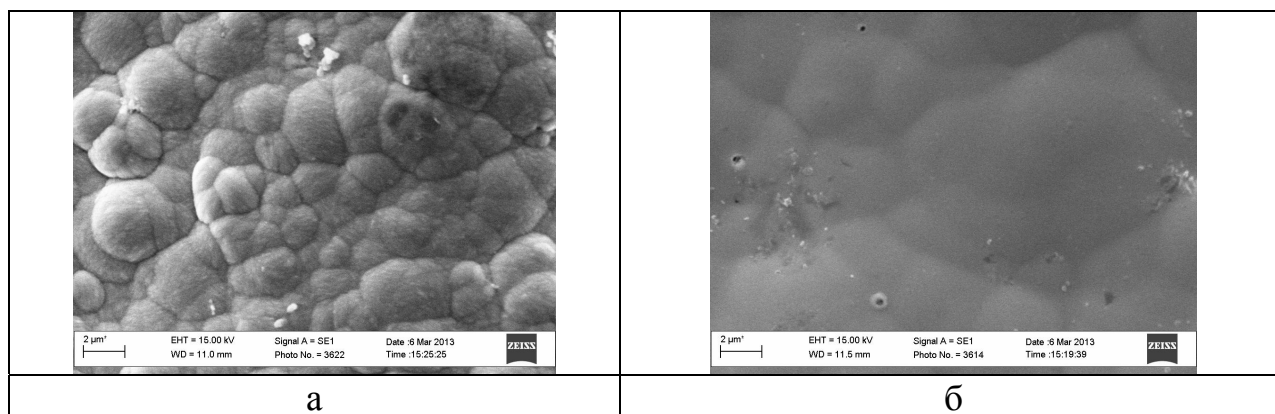


Рис.1. Мікрофотографії (x5000) поверхні сплаву Co-Mo-W (а) та Fe-Mo (б)

Хімічний склад (рис.2) поверхні досліджували за допомогою аналізу характеристичного рентгенівського спектру, який реєстрували за допомогою енерго-дисперсійного спектрометра INCA Energy 350. Збудження рентгенівського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 кеВ.

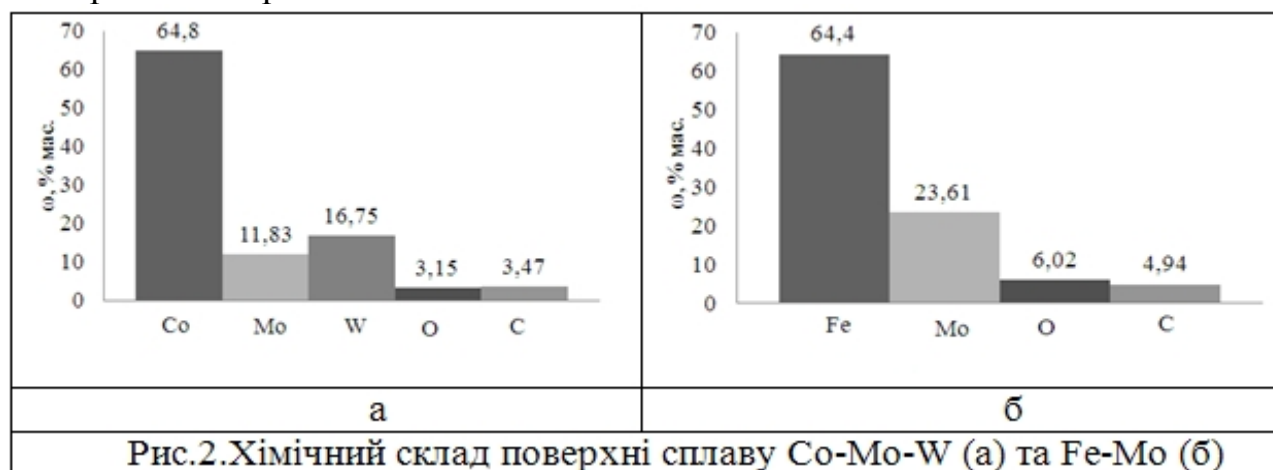


Рис.2. Хімічний склад поверхні сплаву Co-Mo-W (а) та Fe-Mo (б)

За результатами досліджень доведено можливість отримання якісних покриттів двох - та трьохкомпонентними сплавами тугоплавких металів, а використання імпульсного режиму електролізу дозволяє наносити покриття з регульованими складом та морфологією, а відтак і функціональним призначенням. Можна очікувати, що таким сплавам будуть притаманні високі фізико-хімічні та фізико-механічні властивості.

[1] Костин Н.А. Импульсный электролиз сплавов / Костин Н. А., Кублановский В.С. - К. : Наукова думка, 1996. 202с.

[2] В.В. Кузнецов, З.В. Бондаренко, Т.В. Пшеничкина, В.Н. Кудрявцев. Электроосаждение сплава кобальт – молибден из аммиачно – цитратного электролита // Электрохимия. – 2007. – Том 43. № 3. – с. 367-372.

[3] H. Cesiulis, M. Donten, M.L. Donten, Z.Stojek. Electrodeposition of Ni-W, Ni-Mo and Ni-Mo-W alloys from pyrophosphate baths // Materials science. – 2001. – Vol. 7. № 4. – P. 237 – 241.

ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ ЗМІШАНИМИ ОКСИДАМИ $Ti_nO_m \cdot Sn_xO_y$ НА СПЛАВАХ ТИТАНУ В МІКРОДУГОВОМУ РЕЖИМІ

Герасимова В. В., Майба М. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
vikky-kvikku_8465@mail.ru

Метод мікродугового оксидування дозволяє формувати на металах та сплавах анодні шари, що містять як оксиди оброблюваного металу, так і поряд з останніми, оксиди та сполуки на основі компонентів електроліту [1, 2]. Можливість варіювання хімічного складу анодних шарів розширює області їх функціонального застосування [3]. Поверхневу обробку виробів з титану та його сплавів в мікродуговому режимі широко застосовують з метою підвищення їх корозійної стійкості, зносотривкості, покращення каталітичних властивостей, для декоративної обробки та ін. Деякі властивості одержуваних оксидних покриттів можна значно поліпшити за допомогою внесення до складу електроліту специфічних допантів, наприклад диоксиду олова. Формування покриттів із вмістом оксиду олова (IV) являє сенс для різних сфер застосування, в тому числі хімічної, машинобудівної та космічної промисловостей, медицини, будівництва та електроніки [4, 5].

Метою роботи було встановлення можливості синтезу покриттів із вмістом диоксиду олова на сплавах титану методом мікродугового оксидування.

Мікродугову обробку сплаву титану VT1-0 здійснювали в гальваностатичному режимі в розчині електроліту на основі поліфосфату лужного металу та сульфату олова (табл. 1). Електрохімічні дослідження проводили в спеціальній комірці з термостійкого скла із застосуванням джерела постійного струму Б5-50. Густина струму процесу складала 1- 5 А/дм², загальна формувальна напруга – 210-220 В. Оксидування проводили впродовж 30 хв. при постійному перемішуванні електроліту за допомогою магнітної мішалки та проточному циркуляційному охолодженні до кімнатної температури. Як допоміжний електрод застосовували пластину з нержавіючої сталі.

Табл. 1. Склад електроліту та параметри синтезу покриттів $Ti_nO_m \cdot Sn_xO_y$

Склад електроліту, моль/дм ³	Параметри процесу	Приріст маси Δm , г	Вміст допанту ω , % мас.
поліфосфат лужного металу - 0,1 олова сульфат - 0,01	$j = 1,25$ А/дм ² $U_i = 120$ В $t = 25-30$ °С $\tau = 30$ хв	0,002	О – 38,18 Ti – 46,38 Р - 13,88 Sn – 1,56

Хронограми напруги формування покриттів (рис. 1) у досліджуваних розчинах мають класичний вигляд з поділом на три характерні ділянки: доіскрову, іскрову та мікродугову. Напруга іскріння у розчині із вмістом сульфату олова 0,01 моль/дм³ складає 120 В, загальна напруга процесу – 210 В.

З підвищенням концентрації допantu до $0,05 \text{ моль/дм}^3$ спостерігається зростання напруги іскріння на 30 В, загальної напруги процесу - на 10 В.

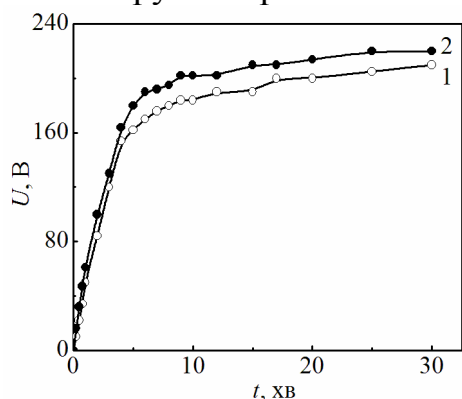


Рис. 1. Хронограми напруги формування покриттів в розчинах $0,1 \text{ моль/дм}^3$ поліфосфату із вмістом сульфату олова, моль/дм^3 : $0,01$ (1) та $0,05$ (2)

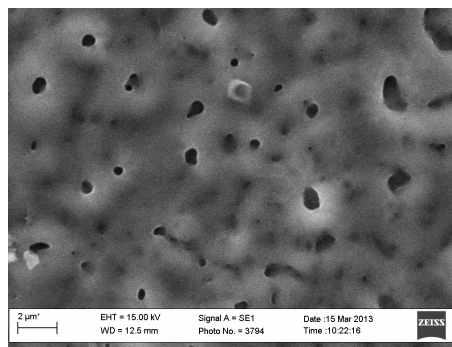


Рис. 2. Мікрофотографія (x5000) поверхні покриття змішаними оксидами $\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{Sn}_x\text{O}_y$, одержаного з розчину $0,1 \text{ моль/дм}^3$ поліфосфату та $0,01 \text{ моль/дм}^3$ сульфату олова

Синтезовано плівки сірого кольору з високими адгезійними характеристиками. Дослідження елементного складу та морфології синтезованих покриттів змішаними оксидами $\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{Sn}_x\text{O}_y$ свідчать про формування щільних, низькопоруватих, рівномірних за складом та товщиною осадів із вмістом олова до 2 % мас.

Таким чином, синтезовано покриття змішаними оксидами $\text{Ti}_n\text{O}_m \cdot \text{Sn}_x\text{O}_y$ методом мікродугового оксидування. Сформовані оксидні плівки характеризуються високою рівномірністю та значною адгезією до підкладки. Проведені дослідження складають підґрунтя для подальших випробувань, зокрема каталітичної активності та корозійної стійкості.

[1] Суминов И. В. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин и др. М. : ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.

[2] Вєдь М.В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей / М. В. Вєдь, М. Д. Сахненко – Харків : НТУ «ХП», 2010. – 272 с.

[3] Sladkevich I. S. Antimony doped tin oxide (ATO) nanoparticle formation from H_2O_2 solutions: a new generic film coating from basic solutions. / Sladkevich I.S., Mikhaylov A.A., Prikhodchenko P.V., Tripol'skaya T.A., O. Lev // Inorg. Chem. 2010. V.49. P.9110–9112.

[4] Wu Y. Thin films with nanotextures for transparent and ultra water-repellent coatings produced from trimethylmethoxysilane by microwave plasma CVD / Wu Y., Sugimura H., Inoue Y., Takai O. // Chemical Vapor Deposition. Vol. 8, № 2. p. 47 50.

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З БРОМФЕНОЛОВИМ СИНІМ, ХІМІЧНО ЗАКРІПЛЕНИМ НА ПОВЕРХНІ АМІНОСИЛКАГЕЛЮ

Гіль А. А.¹, Тьортих В. А.¹ Яновська Е. С.², Булах С. В.²

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка

nagyl@rambler.ru

Насьогодні актуальним залишається пошук методів одночасної хімічної модифікації поверхні неорганічних носіїв речовинами з декількома функціональними групами різної хімічної природи з метою створення багатофункціональних адсорбентів, здатних вилучати різноманітні токсиканти як за рахунок процесів комплексотворення, так і йонного обміну. У цьому аспекті цікавим є хімічне закріплення на поверхні твердих носіїв відомих аналітичних реагентів з комплексотвірними властивостями, що дозволяє порівняти процеси комплексотворення на твердій поверхні та у розчині. Перспективним методом хімічного закріплення таких реагентів на поверхні носія є здійснення одностадійного амінометилування (реакції Манніха), яке дозволяє увести у структуру іммобілізованої на твердій поверхні молекули будь-яку функціональну групу одночасно з утворенням нових N-C-C зв'язків.

Метою даної роботи є хімічне закріплення на поверхні аміносиликагелю бромфенолового синього шляхом реакції амінометилування та дослідження процесів комплексотворення катіонів Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) та аніонів Cr(VI) і Mo(VI) з водних розчинів солей без додавання буферів та у слабкокислому середовищі, створеному ацетат-йонами, на поверхні синтезованого адсорбента.

Амінометилування на поверхні аміносиликагелю здійснювали з використанням параформальдегіду у якості метилуючого реагенту, який взаємодіє з модифікованими аміногрупами та одним з бензенових кілець бромфенолового синього. Факт хімічного закріплення бромфенолового синього на поверхні аміносиликагелю доводили за допомогою ІЧ- та електронної спектроскопії дифузійного відбиття. Концентрацію закріплених аміногруп та реагенту розраховували за результатами термогравіметричного аналізу. Установлено, що концентрація аміногруп на поверхні silicaгелю складає 0,872 ммоль/г, а бромфенолового синього – 0,163 ммоль/г носія. Одержаний адсорбент має у своєму складі два типи іммобілізованих потенційних лігандів – аміногрупи та молекули діазобарвника.

Шляхом порівняння ізотерм адсорбції усіх досліджених йонів металів на поверхні синтезованого КХМК та вихідного аміносиликагелю знайдено, що тільки для аніонних форм Cr(VI) і Mo(VI) та катіонів Cu(II), Zn(II) і Pb(II) сорбційна ємність синтезованого адсорбенту перевищує таку для вихідного аміносиликагелю у водному середовищі. Для катіонів Ni(II) та Pb(II) сорбційна ємність є вищою при адсорбції на фоні ацетат-йонів, ніж у водних розчинах.

ВПЛИВ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ІОНІВ СРІБЛА ГІДРАЗИНОМ НА РОЗМІР ОТРИМУВАНИХ НАНОСФЕР

Гринда Ю. М., Киця А. Р., Базиляк Л. І., Медведєвських Ю. Г.

Відділення фізико–хімії горючих копалин Інституту фізико–органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ

fizximiklviv@gmail.com

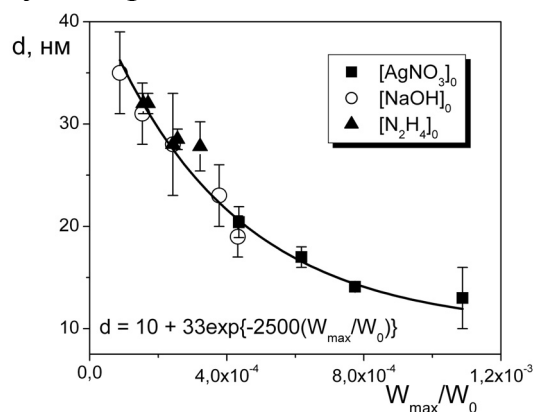
Створення нових матеріалів на основі колоїдних частинок благородних металів є одним з пріоритетних напрямків розвитку сучасної науки і техніки. Особлива увага дослідників приділяється матеріалам на основі наночастинок (НЧ) срібла, які володіють унікальними каталітичними, оптичними та бактерицидними властивостями. Однак, не зважаючи на велику кількість публікацій, які присвячені дослідженню властивостей та розробці методів їх отримання, закономірності процесів хімічного синтезу НЧ срібла вивчені недостатньо.

Тому метою даної роботи було вивчити вплив умов синтезу на кінетичні параметри процесу, а також на форму і розмір синтезованих НЧ срібла.

НЧ срібла отримані за реакцією відновлення нітрату срібла гідразинном у лужному середовищі в присутності цитрату натрію як стабілізатора. Кінетика реакції досліджувалася за методом прямої потенціометрії з використанням іонселективного електроду «Еліс – 131 Ag». Форму, розмір та полідисперсність отримуваних НЧ срібла оцінювали з використанням скануючого електронного мікроскопа EVO-40XVP, рентгенофазового аналізу, а також за електронними спектрами поглинання їх водних золів.

Аналіз кінетичних кривих реакції показав, що процес відбувається із значним індукційним періодом, який відповідає стадії зародження нової фази, а наступне швидке зменшення концентрації іонів срібла відповідає стадії росту НЧ. Вивчений вплив концентрації реагентів на кінетику зародження та росту НЧ срібла. Встановлено, що швидкості зародження і росту НЧ срібла лінійно залежать від початкових концентрацій нітрату срібла, гідроксиду натрію, а від концентрації гідразину – в ступені 1/2. Розраховані значення ефективних констант швидкостей процесу нуклеації та росту НЧ срібла.

На основі отриманого масиву експериментальних даних встановлена емпірична залежність середнього діаметру отримуваних НЧ срібла від співвідношення швидкостей нуклеації (W_0) і росту (W_{max}) нової фази. Очевидно, що така залежність є окремим випадком і визначається умовами синтезу та вибором реагентів, однак дозволяє отримувати гідрозолі срібла з частинками прогнозованого розміру.



СНИЖЕНИЕ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ВЯЗКИХ РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ (III)

Дога П. Г.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса

Paveldoga@rambler.ru

Внутри- и межмолекулярный перенос энергии является источником значительного снижения интенсивности, квантового выхода и времени жизни люминесценции ионов лантанидов (III) в растворах комплексных соединений их с органическими реагентами разных классов. На примере комплексных соединений тербия (III) с пиразолонами и пиразолкарбоновыми кислотами было показано [1], что межмолекулярные взаимодействия, обусловленные диффузией молекул комплексов в растворах, вносят больший вклад в снижение люминесцентных характеристик – интенсивности, квантового выхода и времени жизни, чем внутримолекулярные, обусловленные, главным образом, высокочастотными колебаниями ОН-групп молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса.

Поскольку в вязких растворах диффузия снижается, в настоящей работе была исследована возможность использования водорастворимых полимеров (ВРП) – поливинилового спирта (ПВС), метилцеллюлозы (МЦ), камеди ксантана (КК) и др. с целью снижения безызлучательного переноса энергии в результате межмолекулярных столкновений, которые ведут, например, к искажению прямолинейной зависимости интенсивности люминесценции от концентрации комплекса. Так, на примере комплекса Eu(III) с теноилтрифторацетоном – Eu(TTA)_3 установлена возможность значительного удлинения прямолинейного участка градуировочного графика зависимости интенсивности люминесценции раствора комплекса от его концентрации.

Серьезной проблемой при определении микросодержаний лантанидов в различных объектах является наличие в анализируемых объектах мешающих d- (Cu^{II} , Fe^{III} , др.) и f-элементов (Pr^{III} , Ho^{III} , Er^{III} , др.). Исследования показали, что полностью устранить влияние их в вязких растворах нельзя, поскольку ионы мешающих элементов, также как и Ln^{III} , координируются с донорными атомами ВРП с соответствующим возможным обменом энергией (статическое тушение). Но даже в этом случае за счет снижения динамического тушения в вязких средах интенсивность люминесценции определяемого Ln(III) в присутствии мешающих элементов существенно выше.

[1] С.Б. Мешкова, А.В. Кириак, З.М. Топилова, др. // Опт. и спектр. – 2006. – Т. 100. № 6. С. 908–912.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СТРОЕНИЯ МОНО- И ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОКСОВОЛЬФРАМА(VI) С β -ДИКЕТОНАМИ

Жарский Н. И., Абраменко В. Л.

Восточноевропейский национальный университет имени Владимира Даля
abramenko@lds.net.ua

Сведения о β -дикетонатах вольфрама в литературе весьма ограничены и относятся в основном к внутримолекулярным соединениям (ВКС) типа $WO_2(\beta-Dic)_2$ и $WOCl_3(Acac)$, охарактеризованных методом ИК спектроскопии. Нами изучены реакции $WOCl_4$ с серией β -дикетонов $R^1C(O)CH_2C(O)R^2$ в среде неполярных и малополярных растворителей, обсуждены ИК спектры выделенных комплексов. Строение ВКС с лигандами III, V, VI установлено методом рентгеноструктурного анализа.

β -DicH: $R^1 = R^2 = Me$ (I); $R^1 = Me, R^2 = Ph$ (II); $R^1 = Me, R^2 = OEt$ (III);
 $R^1 = R^2 = 4-OMeC_6H_4$ (IV); $R^1 = CF_3, R^2 = Me$ (V); $R^1 = CF_3, R^2 = Ph$ (VI);
 $R^1 = CF_3, R^2 = 2$ -теноил (VII).

Согласно данным элементного анализа, β -дикетоны I-VII при взаимодействии с $WOCl_4$ образуют как мономерные ВКС $[WOCl_3(\beta-Dic)]$, так и димерные комплексы $[\{WOCl_2(\beta-Dic)\}_2O]$. В ИК спектрах свободных лигандов в области $1750 - 1500 \text{ см}^{-1}$ наблюдается серия интенсивных, иногда перекрывающихся полос, относимых к суперпозиции частот колебаний связей C-C, C=C, C=O кетонной и енольной таутомерных форм лигандов. При образовании комплексов лиганды I-VII фиксируются в енольной форме и в спектрах исчезают характерные для кетонной формы коротковолновые полосы поглощения. На основании результатов сравнительного анализа ИК спектров β -DicH и комплексов (область $1700-400 \text{ см}^{-1}$) и данных элементного анализа сделан вывод об искаженно-октаэдрическом строении полученных комплексов с координацией β -дикетонов через два атома кислорода депротонированных енольных таутомерных форм лигандов.

Данные РСА мономерных и димерных комплексов подтверждают искаженную октаэдрическую координацию атома вольфрама концевым оксоатомом O_k , двумя атомами $O_{\beta-Dic}$ и двумя атомами Cl(1,2). Шестую позицию в мономерных комплексах занимает атом Cl(3), а в димерных – мостиковый атом O_m фрагмента W-O-W. Различие в электроноакцепторных свойствах заместителей R^1 и R^2 приводит к неравноценности связей W- $O_{\beta-Dic}$ и альтернированию связей O- C_{β} и C_{β} - C_{γ} . В целом одноименные геометрические параметры мономерных и димерных комплексов сопоставимы и попадают в интервал значений, типичных для структур октаэдрических монооксокомплексов W(VI).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ВОДЕ

Жумагелдиев Д. Д., Барсова З. В., Цихановская И. В.

Украинская инженерно – педагогическая академия

zoya_barsova@mail.ru

На сегодняшний день проблема загрязнения мирового бассейна нефтью и нефтепродуктами является особенно актуальной. Поэтому большой интерес представляет разработка способов очистки вод от нефтей и нефтепродуктов. Одним из таких способов является очистка вод с использованием магнитных жидкостей.

Целью данной работы является разработка технологии очистки вод от нефтей и нефтепродуктов с помощью магнитных жидкостей.

В данной работе использовалась магнитная жидкость следующего состава, масс. %: магнетит : стабилизатор : дисперсионная среда = 10 : 5 : 85. В качестве стабилизатора использовались олеиновая кислота и моноацилглицерол; в качестве дисперсионной среды – трансформаторное и моторное масла. Все компоненты магнитной жидкости плохо растворяются в воде, причем дисперсионная среда и стабилизаторы хорошо смешиваются с полярными растворителями (в том числе нефтью и нефтепродуктами). Поэтому была исследована растворимость твердого компонента – дисперсионной фазы (магнетита) в воде.

Нами изучена растворимость мелкодисперсного порошка магнетита в условиях модельного эксперимента в зависимости от разных значений кислотности водной среды (рН=2-11). Результаты измерений растворимости гравиметрическим методом приведены в табл. 1.

Табл. 1. Определение растворимости магнетита гравиметрическим методом

Время растворения, мин	рН	Концентрация Fe в растворе	
		мг/л	моль/л
180	1,8	2641,50	$47,3 \cdot 10^{-3}$
		106,37	$1,9 \cdot 10^{-3}$
180	5,0	390,02	$6,98 \cdot 10^{-3}$
		549,57	$9,84 \cdot 10^{-3}$

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что магнетит лучше растворяется в более кислой среде (183,44 мг – при рН = 1,8 и 27,08 мг – при рН = 5,0).

Установлено, что растворимость магнетита возрастает при увеличении времени пребывания в водной среде и значении рН. Магнетит в кислой и щелочной среде проявляет избирательную активность, образуя, вероятно, комплексы, которые при увеличении выдержки в модельном растворе изменяют свой размер, что проявляется в виде легкой опалесценции раствора. При этом растворимость магнетита возрастает. При выдержке более 180 мин., гелевидный осадок образуется в большем количестве, поэтому концентрация Fe^{3+} , Fe^{2+} снижается.

ИССЛЕДОВАНИЙ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАНГАНИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Караманиц Л. Н., Прилишко Ю. С.

Донецкий национальный технический университет
tolkachevaljubov@rambler.ru

Среди перспективных неорганических оксидных материалов важное место занимают манганиты перовскитной структуры $(AxV_{1-x})_{1-y}Mn_{1+y}O_{3\pm\delta}$, где А – редкоземельный элемент (La, Pr, Nd), В – двухвалентный металл (Ca, Sr, Ba, Pb). Интерес к редкоземельным манганитам вызван актуальными проблемами микроэлектроники в создании систем с большим изотропным магнитосопротивлением, работающим при комнатной температуре. Высокая чувствительность удельного сопротивления к магнитному полю и наличие большого числа сосуществующих фазовых состояний делает металлооксидные твердые растворы манганитов привлекательным объектом исследований для практического применения в: высокочувствительных сенсорах, магниторезистивных ячейках памяти, в качестве компонента катализаторов химических реакций, устройств магнитной записи, твердых электролитов топливных ячеек, а также высокочувствительных магниторезистивных датчиков магнитного поля [1].

Однако многочисленные исследования редкоземельных манганитов касаются, в основном, изучения широкого спектра физических свойств, а технологии изготовления порошковых материалов практически не уделяется достаточного внимания, к тому же приводимая малочисленная информация их получения – весьма противоречива.

Для получения экспериментальных партий редкоземельных манганитов и проведения их сравнительного анализа использовали метод твердофазного взаимодействия оксидов и карбонатов (керамическая технология), а также некоторые методы растворной химии: совместное осаждение и распылительный гидролиз. На основании данных сканирующей электронной микроскопии показано, что методы растворной химии позволяют синтезировать порошки целевого продукта с дисперсностью частиц наноразмеров (20 – 60нм), что не обеспечивается керамической технологией (100нм) [2].

Синтез материала состава $La_{0,6}Sr_{0,3}Mn_{1,1}O_{3\pm\delta}$, полученного по различным технологиям проводили в виде порошка и брикетов. Следует заметить, что сложности образования структуры перовскита вызваны, в первую очередь, высоким содержанием марганца в составе (до 40% масс.), имеющего множество термодинамических модификаций, и изменяющего степень окисленности при термообработке в широких пределах. Для расшифровки происходящих процессов и оценки роли способа приготовления порошков при синтезе использовали рентгенофазовый анализ. Оценивая полученные результаты следует отметить, что наиболее легкосинтезируемыми являются совместноосажденные порошки (800°C x 11 ч.; 900°C x 10 ч.), а механически

приготовленные смеси требуют значительно более высоких температур и продолжительности синтеза. Устойчивая перовскитная структура керамической шихты может быть получена при 1300°C x 8 ч. (синтез в виде порошка) и при 1000°C x 12 ч., 1300°C x 6 ч. (синтез в виде таблеток), что находится на незначительном удалении от условий спекания керамики (1430-1450°C). Технологические сложности синтеза по керамической технологии вызваны, как показывает опыт получения многих высокотехнологичных материалов [3], её высокой чувствительностью к физико-химическому состоянию исходного сырья (La₂O₃, LaO-1; SrCO₃, ч.д.а.; Mn₃O₄, ч.д.а.), которое практически невозможно стандартизировать на длительный период времени. Результаты по синтезу манганитов подтверждают предпочтительность использования методов растворной химии при получении относительно простых по количеству компонентов редкоземельных манганитоперовскитных составов.

Показано, что варьированием составов (замена La в составе на Nd) можно значительно улучшить условия синтеза редкоземельных манганитов, что в свою очередь отражается на магниторезистивных свойствах.

Повышение температуры синтеза нанопорошков состава Nd_{0,6}Sr_{0,3}Mn_{1,1}O_{3±δ} (полученных совместным осаждением) от 600 до 1000°C приводит к уменьшению удельной поверхности (S_{уд}) и увеличению размера наночастиц (D) от 10 до 80 нм, особенно в интервале температур 900-1000°C. Это приводит к увеличению плотности прессовок и температуры Нееля (T_N), размытию температуры Кюри (T_C) и удельного сопротивления (ρ₀) при 77К. Неоднородность распределения частиц по размерам и существование, зависящего от температуры, оптимального размера ферромагнитных гранул, между которыми происходит туннелирование, объясняет немонотонный характер магниторезистивного эффекта от размера наночастиц.

Представленные результаты показывают возможность управления магниторезистивными свойствами манганитов варьированием размером частиц не только за счет используемых методов получения порошков, но и за счет изменения температуры их синтеза, а также состава.

[1] Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // Успехи физических наук. - 1996. - Т. 166. - № 8. - С. 833-858.

[2] Прилипко Ю.С. Взаимосвязь между условиями получения и свойствами редкоземельных манганитоперовскитов // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хім. технологія. – 2011. – В.17(187). – С: 171-175.

[3] Прилипко Ю.С. Функциональная керамика. Оптимизация технологии: монография. – Донецк: Норд-Пресс, 2007. – 492с.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ La (III) С ДИКЕТОНОМ ПИРАЗОЛЬНОГО РЯДА И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Красносельский С. С., Тайдаков И. В.
Российский университет дружбы народов
taidakov@gmail.com

Дикетонатные комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) являются важным классом комплексных соединений. С одной стороны, они являются удобными объектами для изучения фундаментальных особенностей координационной химии РЗЭ (закономерностей строения, состава и свойств комплексных соединений), а с другой обладают рядом практически значимых свойств, таких как летучесть, растворимость в органических растворителях, способность к люминесценции и др.

В рамках проводимых нами исследований, ранее были синтезированы новые лиганды, являющиеся производными 1,3-пропадиона, содержащего пиразольные заместители [1]. В данном сообщении мы хотели бы обобщить результаты по изучению комплексообразования иона La^{3+} с 1,3-бис-(1,3-диметил-(пиразол-4-ил)пропандионом-1,3 (HL) и 1,10-фенантролином (Phen).

Взаимодействием LaCl_3 с указанными лигандами в присутствии NaOH при мольном соотношении реагентов 1:3:1:3 был получен комплекс состава $[\text{LaL}_3\text{Phen}]$ в виде бесцветных кристаллов (рис. 1):

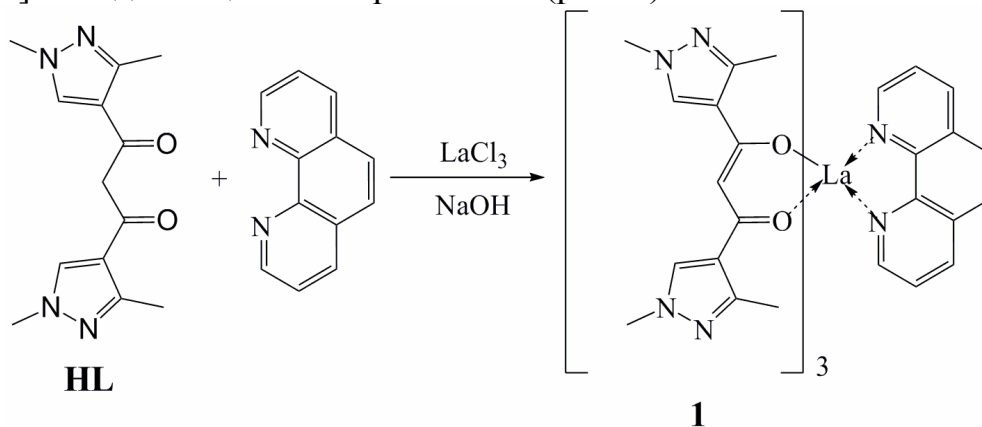


Рис.1 Схема синтеза комплекса 1

Состав и строение комплекса было доказано методами элементного анализа и спектроскопии ^1H - и ^{13}C -ЯМР. Кроме того, кристаллизацией из 2-пропанола был получен неустойчивый сольват $[\text{LaL}_3\text{Phen}] \times i\text{-PrOH}$, структура которого была установлена методом РСА.

При 150 К кристаллы триклинные (P-1, Z=2), $a = 11.2714(6)\text{Å}$, $b = 11.4929(6)\text{Å}$, $c = 22.7843(12)\text{Å}$, $\alpha = 97.2190(10)^\circ$, $\beta = 90.1930(10)^\circ$, $\gamma = 109.0790(10)^\circ$. Координационный полиэдр иона La^{3+} представляет собой искаженную квадратную антипризму, координационное число равно 8 (рис. 2). Длины связей La-O лежат в диапазоне 2,479(1)- 2,414(1) Å (средняя длина 2,447 Å), длины связей La-N составляют 2,767(2) и 2,718(2) Å. В обоих случаях

длины связей сопоставимы с таковыми, определенными для комплексов лантана с другими дикетонами [2-3].

Интересной особенностью строения данного комплекса является тот факт, что в его состав входит лишь одна молекула фенантролина. Ранее сообщалось, что для комплексов с трифторацетилацетоном (Tffa) вне зависимости от соотношения реагентов образуется комплекс $[La(Tffa)_3(Phen)_2]$, в котором координационное число лантана равно 10 [3].

Такая разница в структуре может быть объяснена за счет относительно большего размера лиганда HL по сравнению с TffaH, из-за чего вторая молекула фенантролина не может включиться во внутреннюю сферу комплекса.

Синтезированный комплекс $[LaL_3Phen]$ обладает достаточной летучестью в высоком вакууме (10^{-6} Торр) и хорошей термической стабильностью, что позволяет получать из него пленки методом вакуумного напыления.

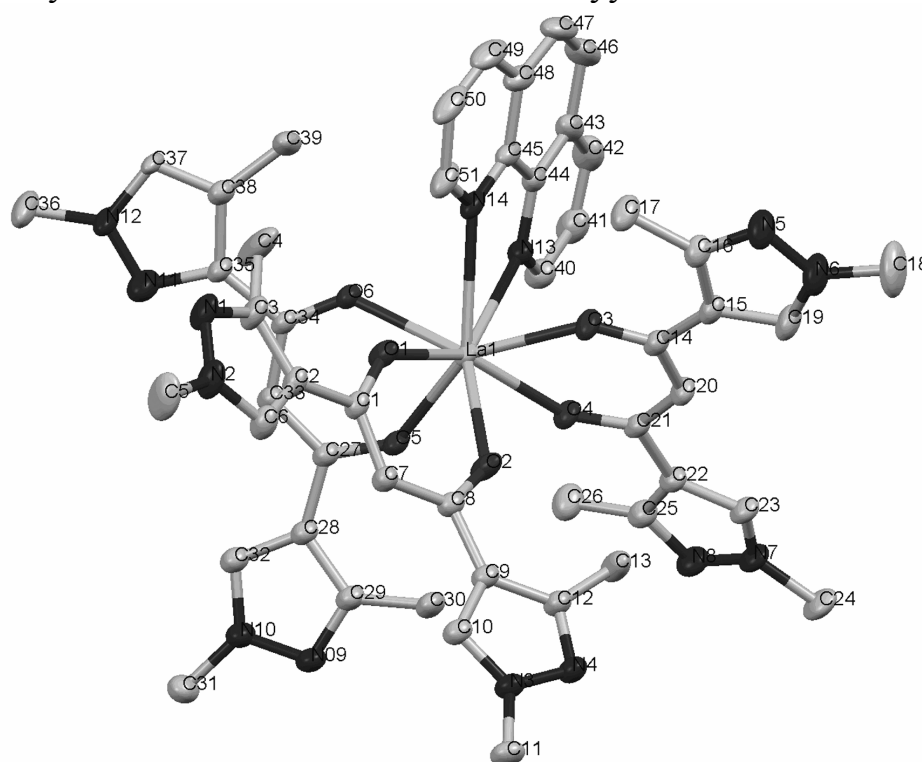


Рис. 2 Молекулярная структура комплекса $[LaL_3Phen] \cdot i\text{-PrOH}$

Предварительные экспериментальные данные указывают на то, что такие пленки прозрачны и обладают хорошей электропроводностью, что может найти применение при создании согласующих слоев электролюминесцентных устройств.

Мы благодарны д.х.н. Нефедову С.Е. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН) за проведение рентгеноструктурного эксперимента.

[1] И. В. Тайдаков, С. С. Красносельский (2011) ХГС., 6, 843.

[2] R.C. Holz, L.C.Thompson (1993) Inorg.Chem., 32, 5251.

[3] А. Ю. Рогачев, Л. Х. Миначева, В. С. Сергиенко, Н. П. Кузьмина (2004) ЖНХ., 49, 1549.

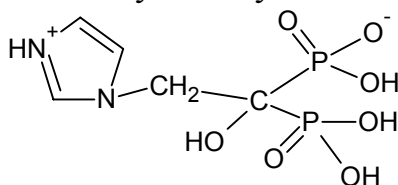
КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПАЛАДІЮ(II) З [1-ГІДРОКСИ-2(1Н-ІМІДАЗОЛ-1-ІЛ) ЕТИЛІДЕН] БІСФОСФОНОВОЮ (ЗОЛЕДРОНОВОЮ) КИСЛОТОЮ

Куценко І. П., Козачкова О. М., Царик Н. В., Пехньо В. І.

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

complex@ionc.kiev.ua

Золедронова кислота та сполуки на її основі є одними з найефективніших препаратів для лікування різноманітних захворювань кісткової тканини, обумовлених порушенням метаболізму кальцію, а також при комплексному лікуванні кісткових метастазів. З хімічної точки зору, золедронова кислота, маючи в своєму складі дві фосфононі групи та імідазольне кільце в бічному ланцюгу, є полідентатним комплексоном, здатним утворювати комплекси з різним способом координації до іону металу.



В даній роботі методами рН-потенціометрії, електронної та спектроскопії ЯМР ^{31}P досліджено кислотно-основні властивості [1-гідрокси-2(1Н-імідазол-1-іл)етиліден] бісфосфонової (золедронової) кислоти (H_4L) та реакції комплексоутворення K_2PdCl_4 з H_4L в залежності від співвідношення метал:ліганд та рН розчину при фізіологічній концентрації аніонів хлору. Розраховані за даними рН-потенціометричного титрування за програмою PSEQUAD константи утворення різного ступеня протонованих форм ліганду наведено в табл. 1.

Табл. 1. Константи утворення протонованих форм золедронової кислоти та показники констант дисоціації.

$\lg\beta \text{H}_2\text{L}$				Умови визначення
$[\text{HL}]^{3-}$	$[\text{H}_2\text{L}]^{2-}$	$[\text{H}_3\text{L}]^{-}$	$[\text{H}_4\text{L}]$	
11,07	19,25(0,03)	25,24(0,04)	27,78	0,15 моль/л KCl, 20° C
pK_4	pK_3	pK_2	pK_1	
11,07	8,18	5,99	2,54	

Показники констант дисоціації pK_1 , pK_3 та pK_4 відносяться до дисоціації протонів фосфононих груп, а pK_2 – до дисоціації протона від атома азоту в третьому положенні імідазольного кільця. За даними спектрофотометричного дослідження комплексоутворення в розчинах з постійною концентрацією $\text{Pd(II)} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при збільшенні концентрації золедронової кислоти від $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в області рН 2,41 – 3,20 спостерігалось зміщення максимуму смуги поглинання від 21500 см^{-1} до 24200 см^{-1} . Виходячи з будови золедронової кислоти та положення максимуму смуги поглинання комплексу в

електронному спектрі можна припустити як утворення комплексу з хромофором $[\text{Pd}(\text{2OPo}_3)(\text{2Cl})]$ при бідентатній координації ліганду двома атомами кисню так і комплексу, в якому ліганд координовано монодентатно атомом азоту імідазольного кільця, з хромофором $[\text{Pd}(\text{Nімід.})(\text{3Cl})]$ [1]. Розраховані за інкрементами відповідних донорних атомів положення максимумів для обох хромофорів мають майже однакове значення близько 24000 см^{-1} . Для однозначного визначення способу координації ліганду в комплексі було проведено дослідження комплексоутворення K_2PdCl_4 з H_4L методом спектроскопії ЯМР ^{31}P .

Табл. 2. Положення та інтегральна інтенсивність сигналів ^{31}P в спектрах ЯМР системи K_2PdCl_4 -золедронова кислота.

рН	Інтегральна інтенсивність сигналів		$[\text{PdH}_3\text{LCl}_3]^{2-}$ і $[\text{PdH}_2\text{LCl}_3]^{3-}$, %	
	K_2PdCl_4 – золедронова кислота=1:1 ($\text{C}_{\text{Pd(II)}}=0,01$ моль/л)			
	$\delta^{31}\text{P}$, м.д. 15,2–14,8	$\delta^{31}\text{P}$, м.д. 14,4–13,9	ЯМР ^{31}P	Діаграма розподілу
2,04	55,1	44,9	55,1	69,5
2,12	62,1	37,9	62,1	70,9
2,26	67,0	33,0	67,0	73,6
K_2PdCl_4 – золедронова кислота =1:2 ($\text{C}_{\text{Pd(II)}}=0,01$ моль/л)				
2,08	42,6	57,4	85,2	80,9
2,18	44,0	56,0	88,0	84,9
2,31	45,4	54,6	90,8	87,1

Як видно з табл. 2, в спектрах ЯМР ^{31}P розчинів зі співвідношенням $\text{Pd(II)}:\text{H}_4\text{L}=1:1$ та $1:2$ виявлено сигнали ядер фосфору в складі фосфонових груп вільної кислоти та ядер фосфору некоординованих фосфонових груп зв'язаної в комплекс кислоти. За результатами попередніх досліджень сигнал ядер фосфору координованих до Pd(II) фосфонових груп спостерігався в області 40 м.ч. Таким чином, можна вважати, що золедронова кислота координована в комплексі монодентатно атомом азоту імідазольного кільця, а співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів ядер фосфору в складі вільного та координованого ліганду свідчать про утворення комплексу еквімолярного складу. За даними спектрофотометрії та рН-потенціометрії розраховані константи утворення комплексів складу $[\text{PdH}_3\text{LCl}_3]^{2-}$ ($\lg\beta=39,55$) і $[\text{PdH}_2\text{LCl}_3]^{3-}$ ($\lg\beta=35,86$). Порівняння розрахованих за значеннями констант утворення рівноважних концентрації комплексів при різних рН з визначеними за співвідношенням інтегральних інтенсивностей сигналів ядер фосфору в спектрах ЯМР ^{31}P підтверджує коректність запропонованих складу та будови комплексів, що утворюються при взаємодії Pd(II) з золедроновою кислотою при фізіологічній концентрації аніонів хлору.

[1] О.М. Козачкова, Н.В. Царик, Н.А. Костроміна, В.І. Пехньо // Укр. хім. журн.-2007.-т. 73.-№3. С.15-19.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕМІСІЇ ІОННОГО СРІБЛА З ГУМАТ-СТАБІЛІЗОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Литвин В. А.

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
litvin_valentina@ukr.net

Багато важливих аспектів поведінки наносрібла залежать від іонної активності, пов'язаної з наночастинками, а саме: антибактеріальна дія, еукаріотична токсичність, надходження іонів у середовище, стійкість частинок [1,2]. В представленій нами роботі досліджено вплив ступеня аерації середовища на емісію Ag^+ іонів з наночастинок срібла, одержаних з використанням синтетичних гумінових речовин. Зміну концентрації Ag^+ іонів контролювали потенціометричним методом з використанням іон-селективного електрода.

Потенціометричне дослідження динаміки зміни концентрації Ag^+ іонів в процесі формування наночастинок срібла при використанні в ролі відновника і стабілізатора синтетичних гумінових речовин (рис. 1 А), дозволило виділити ряд стадій цього процесу, зокрема: 1) швидке формування мікрофази Ag_2O після змішування реагентів; 2) відновлення Ag^+ іонів на поверхні гетерогенних центрів нуклеації Ag_2O (ділянка *ab*); 3) після повного розчинення мікрофази Ag_2O процес формування наночастинок срібла завершується за рахунок відновлення залишкових Ag^+ іонів з розчину (ділянка *bc*). На момент закінчення синтезу майже усе срібло було у формі наночастинок, що відображає потужну відновну дію синтетичних гумінових речовин. Концентрація Ag^+ -іонів у готовому гідрозолі встановлюється на рівні $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

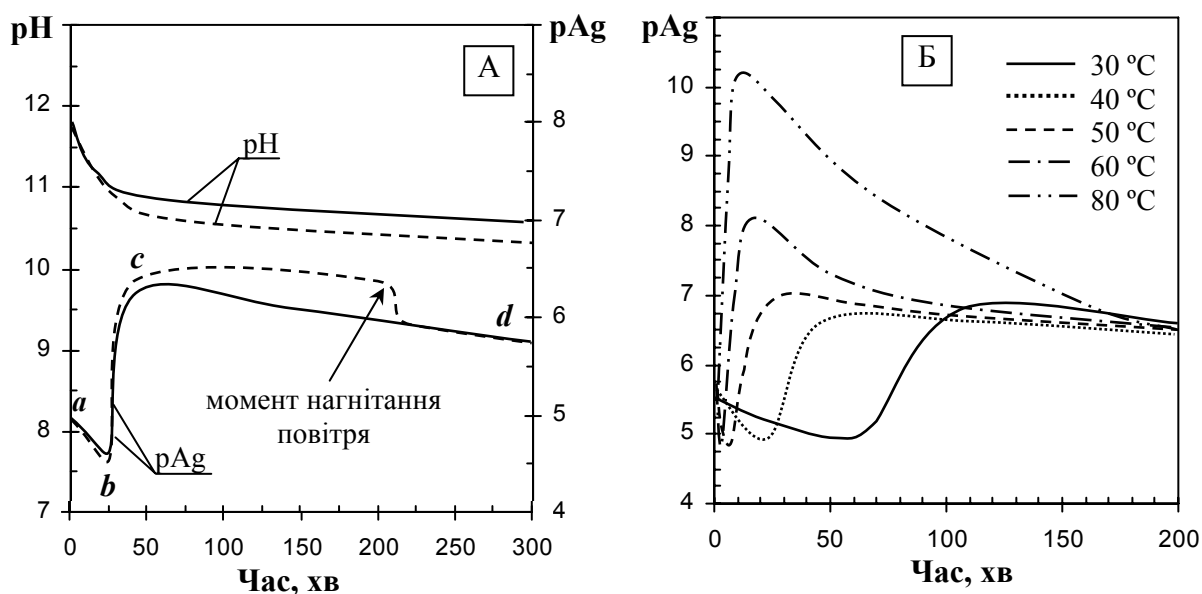
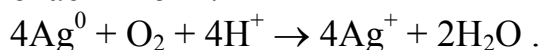


Рис. 1. Потенціометричний аналіз емісії іонів срібла з поверхні наночастинок срібла, стабілізованих синтетичними гуміновими речовинами: (А) в аерованому (суцільна лінія) та деаерованому (пунктирна лінія) середовищі; (Б) при різних температурах в присутності атмосферного кисню

На заключній стадії синтезу наносистеми (ділянка *cd*) спостерігається поступове зниження pAg , що відповідає збільшенню концентрації Ag^+ іонів в розчині. Причиною такої поведінки наносистеми може бути окиснення наночастинок срібла молекулярним киснем. Реальність такого окиснення переконливо доведена в роботі [3] за допомогою відцентрової ультрафільтрації та атомно-абсорбційної спектроскопії.

Автори роботи [3] показали теоретично і експериментально підтвердили, що при рівноважній з повітрям концентрації O_2 у водному розчині, окиснення наночастинок спостерігається в усьому діапазоні значень рН. Загальне рівняння процесу окиснення включає H^+ іони:



Чутливість наночастинок срібла до атмосферного кисню була також відмічена в роботі [4] на основі спектрофотометричного дослідження формування золю срібла з використанням поліетиленіміну.

Нами проведено потенціометричне дослідження впливу ступеня аерації середовища на кінетику зміни pAg системи *in situ*. Синтез наносистеми проводили при $50^\circ C$ у щільно закритому реакторі, конструкція якого передбачала можливість пропускання газу через реакційну суміш. На рис. 1 (А) показані кінетичні криві, що відповідають синтезу наносистеми при деаерації реакційної суміші шляхом продування системи азотом та аналогічного синтезу, але коли реакційна суміш знаходилась у контакті з повітрям. Початкові ділянки кінетичних кривих формування наночастинок срібла у відсутності та у присутності кисню повітря суттєво не відрізняються. Різниця спостерігається лише на заключній стадії. На заключній частині кривої, отриманої в атмосфері азоту, значення pAg залишається сталим, на відміну від отриманої в присутності кисню, на якій спостерігається поступове зниження pAg . В момент введення в систему кисню повітря спостерігається різке зниження pAg в результаті взаємодії наночастинок срібла з киснем. Це призводить до часткового розчинення наночастинок і, отже, збільшення концентрації Ag^+ іонів в розчині. Причому зниження pAg в кінці процесу синтезу наночастинок срібла проявляється тим сильніше, чим вища температура проведення процесу (рис. 1, Б). Тобто підвищення температури прискорює емісію іонного срібла.

[1] Kumar R., Meunstedt H. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites // *Biomaterials*, 2005, 26, 2081–2088.

[2] Sotiriou G. A., Pratsinis S. E. Antibacterial activity of nanosilver ions and particles. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44 (14), 5649–5654

[3] Liu J., Hurt R. H. Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids // *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 2169–2175.

[4] Henglein A. Colloidal silver nanoparticles: photochemical preparation and interaction with O_2 , CCl_4 , and some metal ions // *Chem. Mater.*, 1998, 10, 444–450.

СИСТЕМА Li–B–C

Мілашюс В. Е.^{1,2}, Павлюк В. В.²

¹ Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного

² Львівський національний університет імені Івана Франка

milashys@gmail.com

Виходячи з необхідності створення нової прогресивної техніки та реалізації ресурсоохоронного напрямку в розвитку економіки, було поставлено завдання прискорення розвитку і збільшення виробництва нових матеріалів, покращення їх техніко-економічних показників [1]. Основою такого пошуку є вивчення фазових діаграм стану, які відображають взаємодію компонентів у металічних системах та кристалічну структуру речовини.

Поряд з традиційними матеріалами у сучасному виробництві широко впроваджуються сплави літію. Вони використовуються в атомній, авіаційній, металургійній промисловостях, але найширше використання матеріалів в хімічних джерелах енергії [2].

Методом рентгенофазового аналізу досліджено взаємодію компонентів у системі Li–B–C.

За допомогою спікання порошків у кварцових ампулах синтезовані подвійні сплави B_2C , BC та BC_2 . Тернарні сплави $LiBC$, $LiBC_2$, LiB_2C_2 синтезовані в танталових тиглях.

Методом порошку підтверджено кристалічну структуру сполуки $LiBC$ (СТ – $BeZrSi$, ПГ – $R\bar{6}_3/mmc$, $a = 2,74745(3) \text{ \AA}$, $c = 7,0581(2) \text{ \AA}$), а також пораховано електронну структуру цієї сполуки. Як показали розрахунки, ця сполука є напівпровідником з шириною забороненої зони 1,92 eV, в якому присутній міцний ковалентний зв'язок між атомами карбону та бору в шарах, утворених цими атомами (рис. 1).

Виявлено існування нових тернарних сполук приблизного складу $LiBC_2$, для якої автоматичне індексування дифрактограми дозволило встановити періоди кристалічної ґратки $a = 14,238(2) \text{ \AA}$, $b = 9,753(9) \text{ \AA}$, $c = 4,423(2) \text{ \AA}$ і ромбічну елементарну комірку та LiB_2C_2 , для якої автоматичне індексування дифрактограми дозволило встановити періоди кристалічної ґратки $a = 13,468(2) \text{ \AA}$, $c = 7,922(3) \text{ \AA}$ і гексагональну елементарну комірку.

Для усіх синтезованих сполук проводилось електрохімічне дослідження. Із сплаву виготовляли анод, а катодними матеріалами були оксиди перехідних металів. Найкращі результати отримані для сполуки $LiBC_2$. Розрядна крива при силі розрядного струму 0,05-0,04 mA приведена на рис. 2. Електрорушійна сила хімічного джерела струму становить $U = 2,9 \text{ В}$.

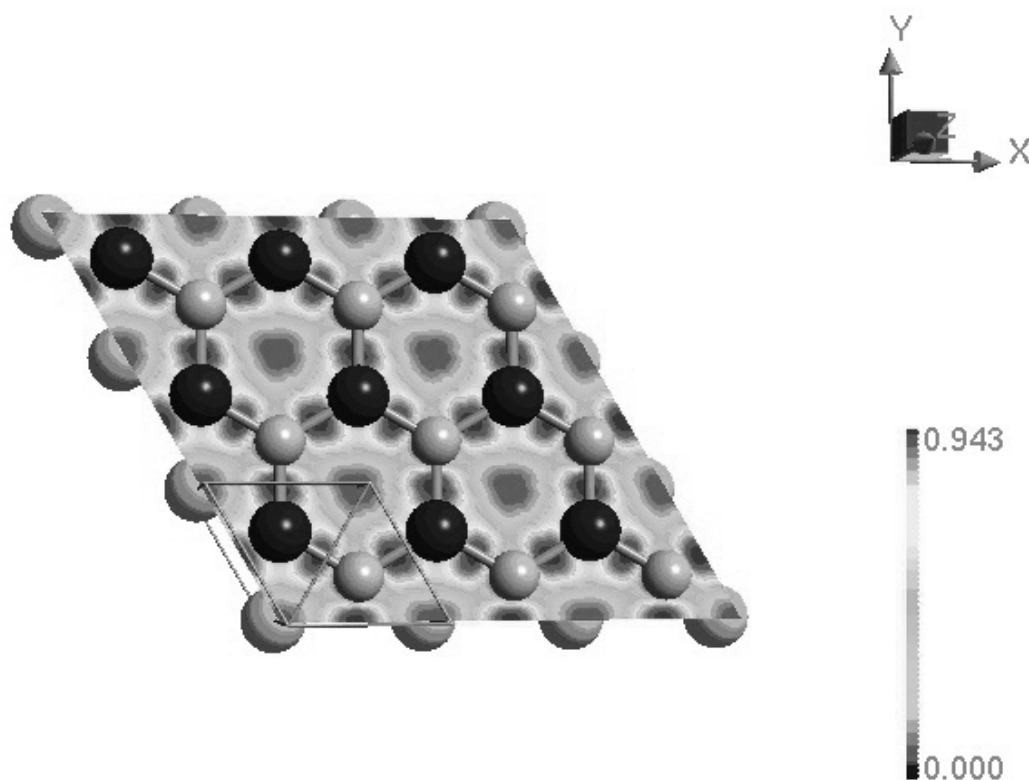


Рис. 1. Функція електронної локалізації (ELF) в гексагональній площині атомів бору та карбону

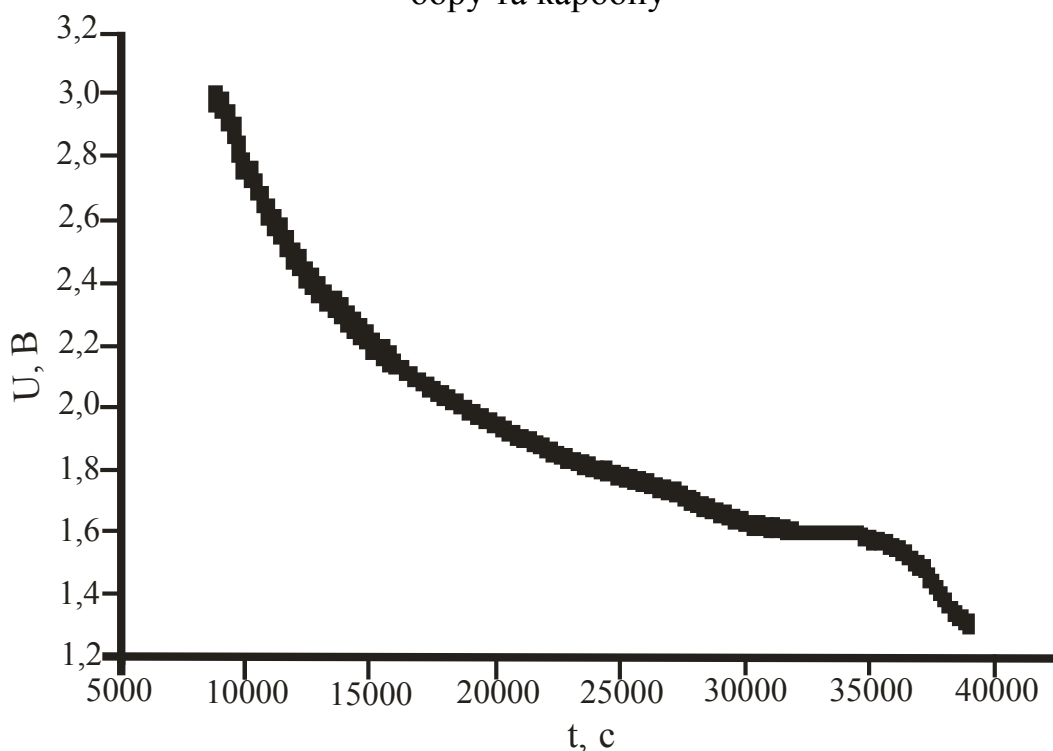


Рис. 2. Розрядна крива при силі струму 0,05-0,04 мА для сплаву LiBC_2

[1] Коровин Н.В. Новые химические источники тока. – М.: Энергия, 1978. – С. 118.

[2] Бандман А.Л., Гудзовський Г.А. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп. – Л.: Химия, 1988. С. – 111–124.

РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ БІНАРНИХ РОЗПЛАВІВ Ni-Si

Муратов О. С., Хандожинський Б. А., Роїк О. С., Казіміров В. П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

muratov_os@univ.kiev.ua

В даній роботі проведено рентгенодифракційне дослідження бінарних розплавів Ni-Si з вмістом кремнію 40, 50 та 67 ат. % при температурі на 50 °С, а для складу Ni₆₀Si₄₀ (тут і надалі індекси у формулах відповідають ат. %) — також і при температурах на 150 та 250 °С, вище лінії ліквідус. З отриманих кривих інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання були розраховані за стандартною методикою криві структурного фактору (СФ) та функції парного розподілу атомів (ФПРА) для всіх вищезгаданих складів та температур. Порівняння кривих СФ для бінарних розплавів з чистими речовинами при температурі на 50 °С вище точки ліквідус наведено на рис. 1.

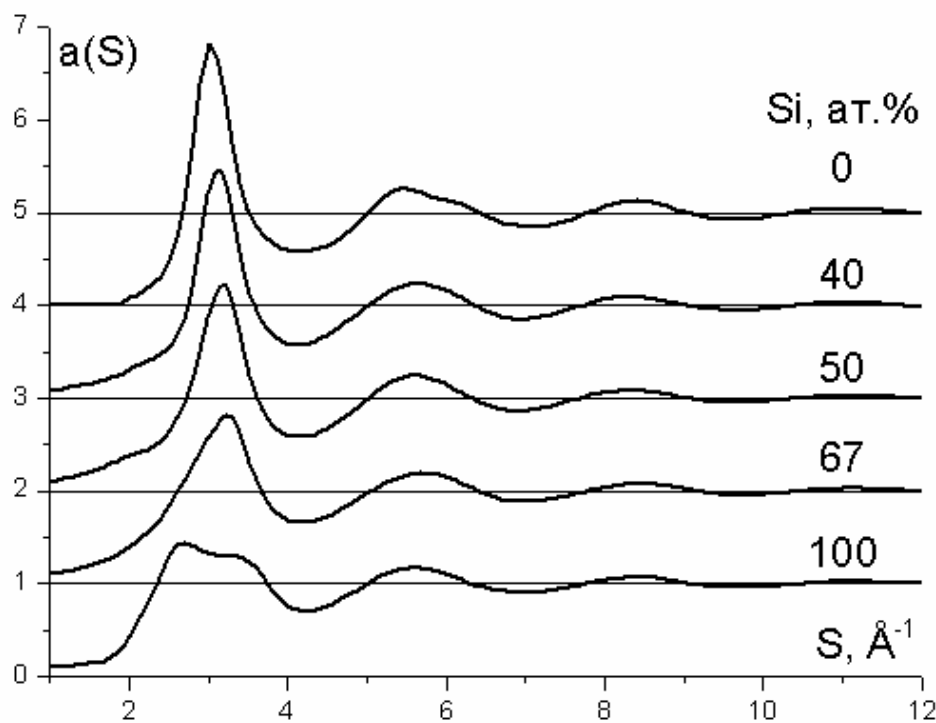


Рис. 1. Криві СФ для бінарних розплавів Ni-Si.

Структурні параметри для всіх досліджених складів та температур наведені у табл. 1.

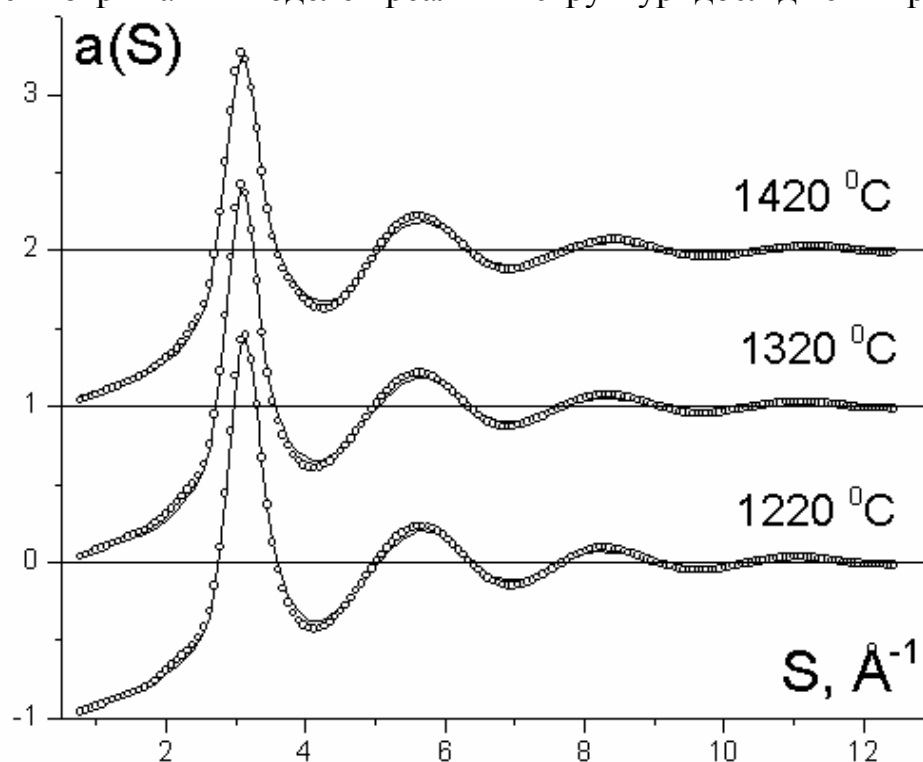
Як видно з рис. 1 та табл. 1, при збільшенні вмісту нікелю спостерігається поступовий перехід від кривої СФ зі складним першим максимумом, що властивий для рідин з метало-ковалентним типом міжатомного зв'язку, до типової кривої для металевих розплавів. Паралельно відбувається зменшення ширини, зростання висоти ($a(S_1^{\max})$) та зсув положення першого максимуму (S_1^{\max}) в напрямку малих значень вектору розсіювання. В той же час, на кривих ФПРА положення першого максимуму (R_1^{\max}) не змінюється, оскільки атоми

Ni та Si мають близькі радіуси в рідкому стані, але закономірно збільшується його висота ($g(R_1^{\max})$) при збільшенні концентрації нікелю.

Табл. 1. Структурні параметри розплавів Ni-Si.

Склад	$t, ^\circ\text{C}$	$S_1^{\max}, \text{Å}^{-1}$	$a(S_1^{\max})$	$S_1^{\min}, \text{Å}^{-1}$	$R_1^{\max}, \text{Å}$	$g(R_1^{\max})$
Si	1470±10	2,59 ±0,05	1,44±0,05	4,28±0,05	2,45±0,05	2,40±0,05
Ni ₃₃ Si ₆₇	1200	3,22	1,82	4,20	2,43	2,71
Ni ₅₀ Si ₅₀	1120	3,15	2,21	4,13	2,45	2,79
Ni ₆₀ Si ₄₀	1220	3,15	2,46	4,13	2,45	2,77
	1320	3,07	2,42	4,13	2,45	2,58
	1420		2,27	4,14	2,45	2,55
Ni	1550	3,00	2,81	4,10	2,43	2,88

Структурні моделі розплавів, у вигляді масиву координат атомів, були реконструйовані з експериментальних кривих СФ за допомогою методу Оберненого Монте-Карло (ОМК). Як видно з рис. 2, модельні криві СФ узгоджуються з експериментальними в межах похибки, що вказує на відповідність отриманих моделей реальній структурі досліджених розплавів.

Рис. 2. Експериментальні (○) та модельні (—) криві СФ для розплаву Ni₆₀Si₄₀.

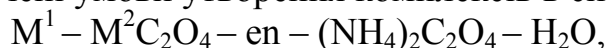
ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ ОКСАЛАТНІ КОМПЛЕКСИ Cu, Co ТА Mn З ЕТИЛЕНДІАМІНОМ ЯК ПРЕКУРСОРИ ШПІНЕЛЬНИХ ФАЗ

Нагорна О. В., Маханькова В. Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
lomeavalie@gmail.com

Інтерес до бінарних оксидів зі структурою шпінелі та композитів на їх основі зумовлений широким застосуванням в гетерогенних каталітичних реакціях. Традиційні методи приготування оксидних каталізаторів (такі як твердофазний чи золь-гель) мають значні недоліки, а саме складність контролю дисперсності частинок, їх розмірності та стехіометрії металів. Термічний розклад гетерометалічних карбоксилатних комплексів дозволяє отримати максимально можливу гомогенність розподілу металів.

Для одержання гетерометалічних комплексів перехідних металів пропонується використати простий одностадійний метод, що дозволяє отримати цільові сполуки з високим виходом шляхом окисного розчинення металів у рідкій фазі. Були вивчені умови утворення комплексів в системах:



(де $M^1 - Cu^0, Co^0$; $M^2 - Co, Mn$; en – етилендіамін), та одержано 3 гетерометалічні сполуки Cu/Mn, Cu/Co та Co/Mn. Склад встановлено методами елементного аналізу та ІЧ спектроскопії. Структуру сполуки $[Cu(en)_2][Mn_2(C_2O_4)_3(H_2O)]$ було визначено методом рентгеноструктурного аналізу. Аніонна сітка $[Mn_2(C_2O_4)_3(H_2O)_2]_n^{2n-}$ має (6,3) топологію та належить до типу "паркетна підлога" (рис. 1, а). За рахунок утворення координаційного зв'язку Cu–O відбувається поєднання аніонних сіток в каркас (рис. 1, б). Показано, що співвідношення металів Cu : Mn = 1 : 2 є оптимальним для утворення шпінелі $CuMn_2O_4$.

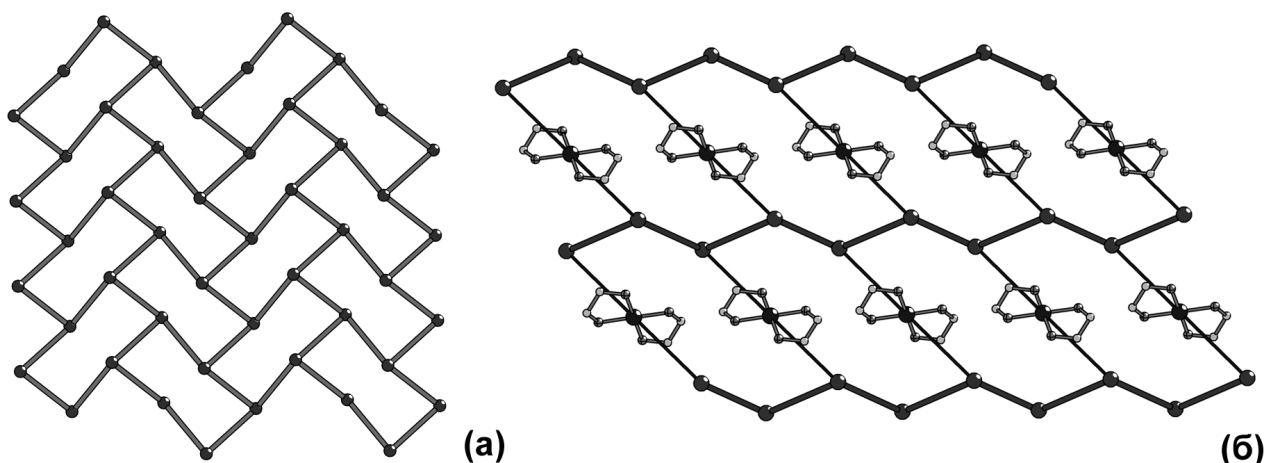


Рис. 1. Аніонна (6,3) сітка $[Mn_2(C_2O_4)_3(H_2O)_2]_n^{2n-}$ типу "паркетна підлога" (а), поєднання аніонних сіток в каркас в $[Cu(en)_2][Mn_2(C_2O_4)_3(H_2O)]$ (б)

За даними ТГ-ДСК аналізу розклад комплексів у газовій суміші 21% O_2 + 79% Ar відбувається в одну стадію у вузькому температурному інтервалі до

300 °С (рис. 2, а). Згідно з даними рентгенофазового аналізу продуктами розкладу сполук є шпінелі на основі кобальту та мангану.

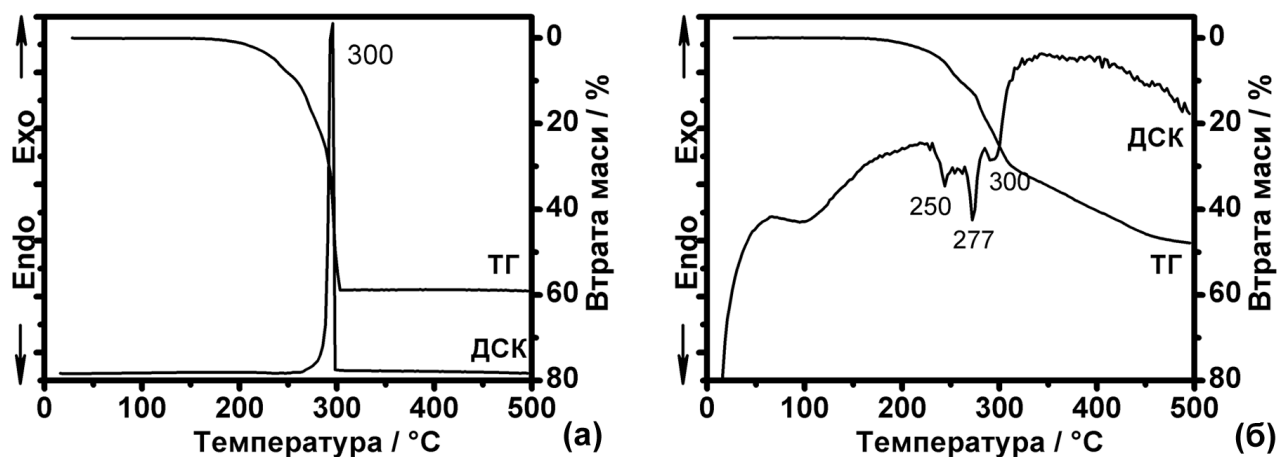


Рис. 2. ТГ-ДСК криві для $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ у газовій суміші 21% O_2 + 79% Ar (а) та у аргоні (б)

В той же час, в інертній атмосфері комплекси розкладаються в дві стадії при значно вищих температурах – до 500 °С (рис. 2, б) з утворенням суміші оксидів двовалентних металів.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПЕРВИЧНЫХ СМОЛ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ

Наливкина А. О., Шевкопляс В. Н., Бутузова Л. Ф.
Донецкий национальный технический университет
anastasiya300191@mail.ru

Большую проблему в Украине представляет использование низкосортных углей, непригодных для коксования и сжигания. В последнее время все чаще поднимается вопрос о нетопливном использовании углей Донбасса низкой степени метаморфизма в качестве сырья для получения синтетического твердого, жидкого и газообразного топлива. Актуальными являются исследования, направленные на разработку наиболее эффективных методов переработки сернистых топлив.

Цель работы – усовершенствование стандартного метода полукоксования путем предварительного изучения угля методом дериватографии.

Исследованию подвергали образцы длиннопламенного угля шахты Трудовской (W^a -0,9; A^d -4,6; V^{daf} -46,2; C^{daf} -76,1; H^{daf} - 5,43; S_t^d - 5,85), а также продукты его термической обработки при разных температурах.

Пиролиз угля осуществляли в условиях стандартного полукоксования (ГОСТ 3168–66). Полукоксование твердого топлива рассматривается не только в качестве поставщика углеводородного сырья, но и как одна из основных стадий в различных процессах пиролиза (заводы по производству искусственного жидкого топлива, энерготехнологические и газохимические установки переработки твердого топлива). Этот метод является одним из перспективнейших методов комплексной переработки низкокачественных углей.

Процесс полукоксования проводили в реторте Фишера при температуре 520 °С без доступа воздуха. Полученные результаты определения выхода полукокса, смолы, воды и газа представлены в таблице 1.

Табл. 1 – Выход продуктов полукоксования

№ опыта	Навеска, г	Масса полукокса		Масса смолы		Объем газа		Масса воды	
		г	%	г	%	л	%	г	%
1	30	18,0	60	2,5	8,3	4,4	15,7	4,8	16
2	30	17,8	59,3	3,09	10,3	5,2	17,8	3,8	12,6

Дериватография, как метод термического анализа, представляет собой сочетание двух методов - дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ДТГ). Пиролиз образца проводили в дериватографе Q-1500 Д системы Паулик-Паулик-Эрдеи в платиновом тигле с крышкой в атмосфере инертного газа аргона. Скорость нагрева – 10 °С/мин, навеска угля – 500 мг. Обработка дериватограмм включает качественный и количественный анализ кривых Т, ДТА, ТГ, ДТГ. По анализу кривых ДТГ и ТГ определяли температуры максимумов и температурные интервалы основного термического

разложения углей. $T_{\text{макс}}$ характеризует температуру максимума эндоэффекта на кривой ДТГ.

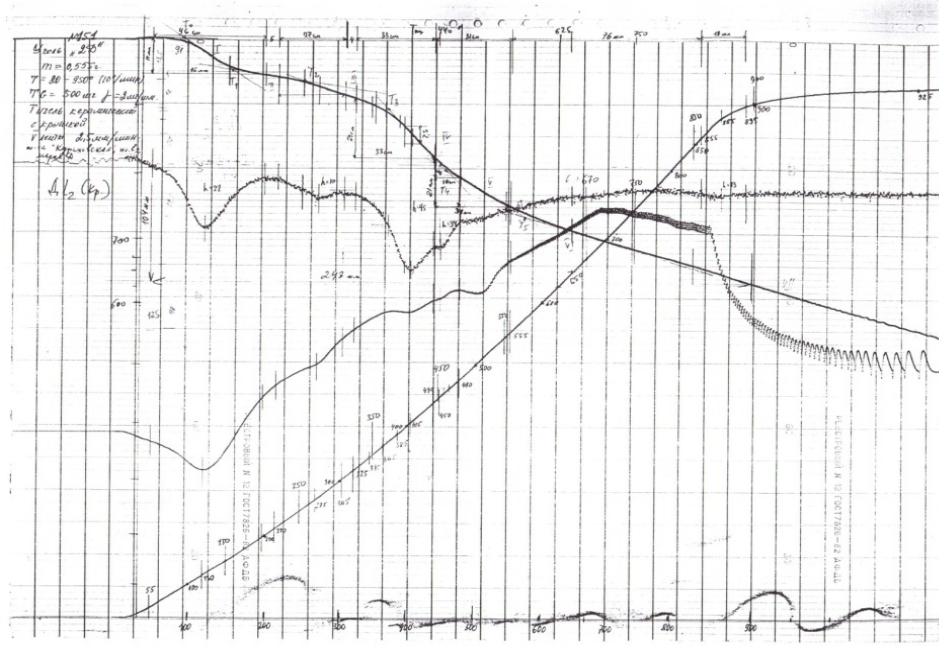


Рис. 1 – Дериватограмма исследуемого угля

Температурный максимум $T_{\text{макс}}$, соответствующий наибольшей скорости потери массы, является той характеристической температурной точкой, которая дает объективную информацию о структуре угля и его поведении при пиролизе. Эти данные использовали для проведения полукоксования исследуемого образца при температуре $T_{\text{макс}}=405^{\circ}\text{C}$ в реторте Фишера. Подсчитан материальный баланс процесса (табл.2).

Табл. 2 – Выход продуктов полукоксования

№ опыта	Навеска, г	Масса полукокса		Масса смолы		Объем газа		Масса воды	
		г	%	г	%	л	%	г	%
3	30	19,5	65	3,4	11,33	3,2	13,34	3,1	10,33
4	30	20,1	67	4,43	14,76	1,8	8,24	3	10

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что основным недостатком метода полукоксования по ГОСТу является фиксированная температура проведения пиролиза, которая по данным дериватографии, не соответствует температуре максимума скорости разложения наименее устойчивых компонентов ОМУ ($T_{\text{макс}}$). Следовательно, метод не может быть распространен на угли всего ряда метаморфизма. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при проведении испытания с учетом дериватографического анализа, выход первичной смолы увеличивается в 1,5 раза. Следовательно, данный метод дает возможность получать большее количество ценных химических продуктов, а также более рационально использовать низкосортные угли.

ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ Fe_2O_3 *Одноволова А. М., Софронов Д. С.*

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

sashka-2012@mail.ru

На сегодняшний день актуальной проблемой остается очищение сточных вод техногенного происхождения от тяжелых металлов и радионуклидов. Оксиды и гидроксиды железа проявляют высокие сорбционные свойства и уже давно привлекают внимание исследователей в этой области. Преимущественно эти соединения получают осаждением из водных растворов и термическим разложением солей железа. В зависимости от условий синтеза можно получать частички с различным морфологическим строением, что позволяет влиять на сорбционные свойства материала.

В работе исследовано влияние условий получения на морфологические характеристики частиц Fe_2O_3 . Синтез проводили следующим образом: к 100 мл 0,1М растворов нитрата или хлорида железа приливали водный раствор аммония. Величину рН варьировали в пределах 5-12. Полученный осадок отфильтровывали, промывали несколько раз дистиллированной водой и затем прокаливали при 450°C в течение 1 часа. В результате по данным РФА получены порошки красно-коричневого цвета $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Установлено, что независимо от рН раствора в присутствии NO_3^- ионов формируются крупные массивные агломераты с размерами несколько десятков микрон, состоящие из сферических частиц с размером 40-80 нм (рис. 1а). Из хлоридных растворов образуются частицы в форме кубиков и ограненных овалов с размерами 1-5 мкм (рис. 1б). Введение добавки аминокaproновой кислоты (0,5 г) в нитратный раствор привело к формированию порошка Fe_2O_3 в виде сросшихся тонких пластинок, образующих крупные пустоты (рис. 1в).

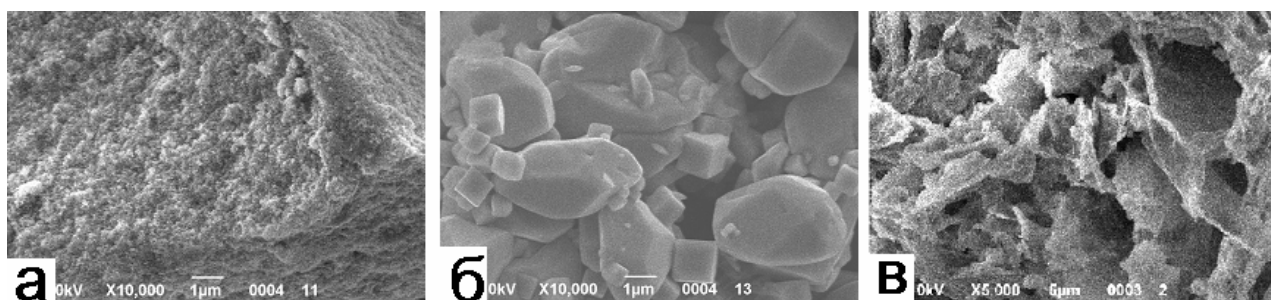


Рис.1 Микрофотографии частиц Fe_2O_3 , полученных из нитратного (а), хлоридного (б) растворов и из нитратного раствора с добавлением аминокaproновой кислоты (в)

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ СКЛАДНИХ ФТОРИДІВ НА ОСНОВІ РЗЕ

Погоренко Ю. В.¹, Пшеничний Р. М.², Омельчук А. О.¹

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

² Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка
pogorenko1991@mail.ru

Одним із перспективних напрямків розвитку сучасної науки і техніки є електрохімія твердих електролітів. Численні дослідження вітчизняних і зарубіжних дослідників свідчать про те, що унікальними транспортними властивостями володіють фторпровідні тверді електроліти. Дуже низька власна електронна провідність фторпровідних електролітів і незначний саморозряд забезпечує їм перспективу використання в електрохімічних пристроях. Тому можна припустити, що складні фториди, які утворюються в системі $M^I F-M^{II} F_2-LnF_3$ (де $M^I=K, Na, Cs, Rb$; $M^{II}=Pb, Sr, Ca, Ba, Cd$), можуть бути перспективними твердими електролітами в хімічних сенсорах, джерелах струму, батареях.

У повідомленні представлені результати синтезу і дослідження електропровідності складних фторидів на основі рідкоземельних елементів (РЗЕ = La, Y, Yb, Sm, Gd, Ho, Nd).

Складні фториди на основі трифторидів рідкісноземельних елементів, фториду свинцю (II) і фториду калію отримані методом твердофазного синтезу. Синтез проводили в інертній атмосфері аргону з метою запобігання утворенню оксофторидів РЗЕ. Рентгенофазовим аналізом встановлено, що досліджувані зразки кристалізуються в структурному типі гагариніту. Повна взаємодія вихідних фторидів відбувається протягом 30 год. при температурі 723 К.

Електропровідність складних фторидів на основі РЗЕ вимірювали мостовим методом на змінному струмі. Фторид-іонна провідність полікристалічних таблетованих зразків досліджена в температурному інтервалі 298-773 К. Логарифмічні залежності провідності від зворотної температури для всіх досліджених сполук мають пряmolінійний характер і відповідають рівнянню Арреніуса-Френкеля. Розраховані енергії активації іонної провідності досліджених сполук, значення яких складають 0,55-0,70 еВ.

Йонна рухливість синтезованих зразків у системі $KPbLnF_6$ досліджена методом ЯМР на ядрі ^{19}F в діапазоні температур 293-510 К. Було виявлено, що з підвищенням температури відбувається трансформація спектра ^{19}F . Поява на спектрах ЯМР вузької компоненти, що свідчить про розвиток локальної рухливості у фторидній підрешітці досліджуваних сполук. Провідність по йону F^- безпосередньо пов'язана з порушенням стехіометрії, викликаної гетеровалентними заміщеннями у системі $KF-PbF_2-LnF_3$.

Згідно результатів диференціального термічного аналізу, в інтервалі температур 298-973 К фазові переходи в досліджуваних зразках не виявлені.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА (IV) С САЛИЦИЛОИЛГИДРАЗОНАМИ 4-R-ЗАМЕЩЁННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДА (R = OCH₃, Br, N(CH₃)₂)

Полищук А. В., Шматкова Н. В.

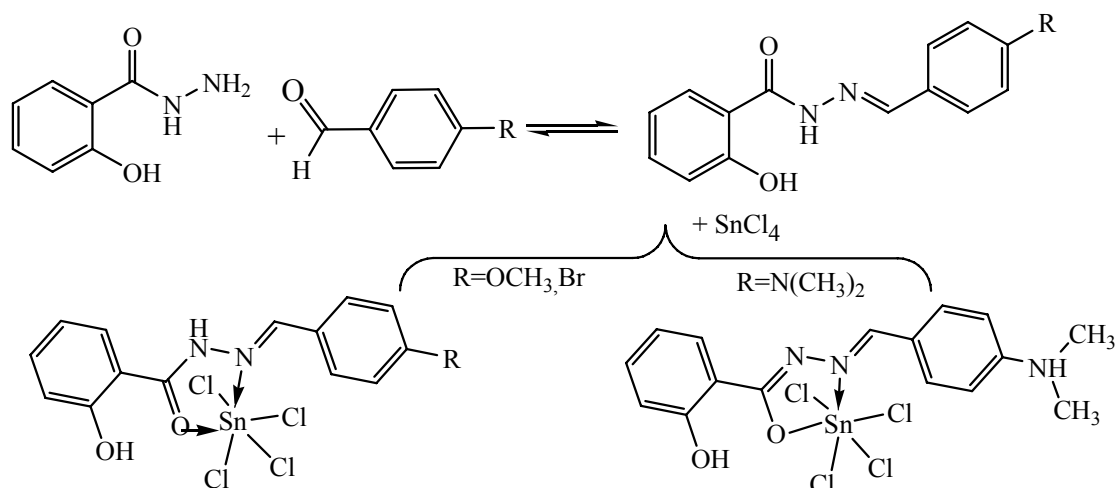
Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
nshmatkova@ukr.net

В современной медицинской практике широкое применение находят нестероидные противовоспалительные средства (НПВП) в качестве симптоматических препаратов при разнообразных заболеваниях, в частности, ревматизма и ревматоидного артрита. Все современные НПВП: индометацин, диклофенак-натрий, пироксикам, бутадион, ацетилсалициловая кислота являются ненаркотическими анальгетиками, при этом, однако, проявляют выраженное гепатотоксическое и нефротоксическое действие. Становится очевидной целесообразность поиска веществ, противовоспалительное действие которых не будет сопровождаться побочными эффектами. В этом плане интерес представляют комплексы олова (IV) с гидразонами, для которых установлены различные виды физиологической активности: антибактериальная, противотуберкулёзная, а также противоопухолевая.

Целью данной работы было синтезировать новые комплексы Sn(IV) с производными салициловой кислоты (салицилоилгидразонами 4-R-замещённых бензойного альдегида, 2-OH-HBR-b, где R = OCH₃, Br, N(CH₃)₂), установить их строение и исследовать противовоспалительную активность.

Взаимодействием SnCl₄ гидразонами (HL) в ацетонитриле были получены комплексы с мольным соотношением Sn : HL : Cl = 1:1:4, которые по результатам измерения электропроводности в нитробензоле являются неэлектролитами состава [SnCl₄(2-OH-HBR-b)]·(R= 4-OCH₃(I), R=4-Br (II)) и [SnCl₄(2-OH-BR-b·H)] (R=4-N(CH₃)₂)(III). Комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования: кондуктометрия, термогравиметрия, ИК и электронная спектроскопия, рентгено-структурный анализ (III).

В них реализуется одинаковый октаэдрический координационный узел SnCl₄ON, но с различной формой лиганда: в I, II – амидная (O_(C=O)-N_(CH=N)-координация), а в III – имидная (O_(C-O)-N_(CH=N)-координация). При этом в III происходит протонирование атома азота группы (NH⁺(CH₃)₂), заряд которой компенсируется отрицательным, сосредоточенным на координационном узле олова (схема 1). Деструкция I-III начинается дегидрохлорированием, которое в случае III протекает при более высокой температуре (230-310°C (I, II), 320-405°C (III)). Батохромный сдвиг полос поглощения в ЭСП комплекса с имидной формой лиганда (III) больше, чем с амидной (I, II), за счёт удлинения сопряжённой системы связей гидразогруппы (-CH=N-N=CH-).



Исследования противовоспалительной активности проводили на белых крысах, весом 180 – 220г на модели асептического каррагинан-индуцированного отека задней конечности крыс, который вызывали субплантарным введением 0,2 мл 0,2% раствора каррагинан-флогогенного агента. Лечение проводили после развития воспаления через 24 часа с момента введения каррагинана. Салициловая кислота (для сравнения) и комплексы (I-III) вводились перорально в водно-твиновой эмульсии в дозе 40 мг/кг в пересчете на молекулу салициловой кислоты в ее комплексах. В качестве препарата сравнения использовали ибупрофен, который вводился перорально в дозе 15 мг/кг.

Анализ полученных данных показал, что все комплексы обладают противовоспалительным действием. При этом наибольшую активность оказывает комплекс III, введение которого приводит к интенсивному снижению воспаления по отношению к салициловой кислоте и ибупрофену (широко используемого в медицине НПВП). Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего углублённого систематического изучения противовоспалительной активности широкого ряда координационных соединений олова(IV) с гидразонами, цель которого установление закономерностей в цепи состав – структура – противовоспалительное действие.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА БЕЗВОДНЫХ ОКСАЛАТОВ МАРГАНЦА И КАДМИЯ

Пузан А. Н., Баумер В. Н., Ващенко В. В.

Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина

НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

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 (I) образуется в процессе термолиза дигидрата оксалата марганца, полученного осаждением из водных растворов ацетата марганца и щавелевой кислоты. Расшифровка по данным порошковой рентгенографии показала, что структура этого соединения является рыхлой и содержит пустоты. Также было показано, что оксалат кадмия осаждающийся из водных растворов в виде тригидрата при нагревании также образует безводный оксалат (II), изоструктурный оксалату марганца. Оба оксалата кристаллизуются в пространственной группе $Pmn2_1$ с параметрами решетки $a=7.1353 \text{ \AA}$, $b=5.8979 \text{ \AA}$, $c=9.0342 \text{ \AA}$ для (I) и $a=7.3377 \text{ \AA}$, $b=6.0335 \text{ \AA}$, $c=9.2692 \text{ \AA}$ для (II) в элементарной ячейке содержится 4 формульных единицы вещества, значения вычисленной плотности при этом составляют $D_x=2.498 \text{ г/см}^3$ для (I), $D_x=3.244 \text{ г/см}^3$ для (II) (рис.1).

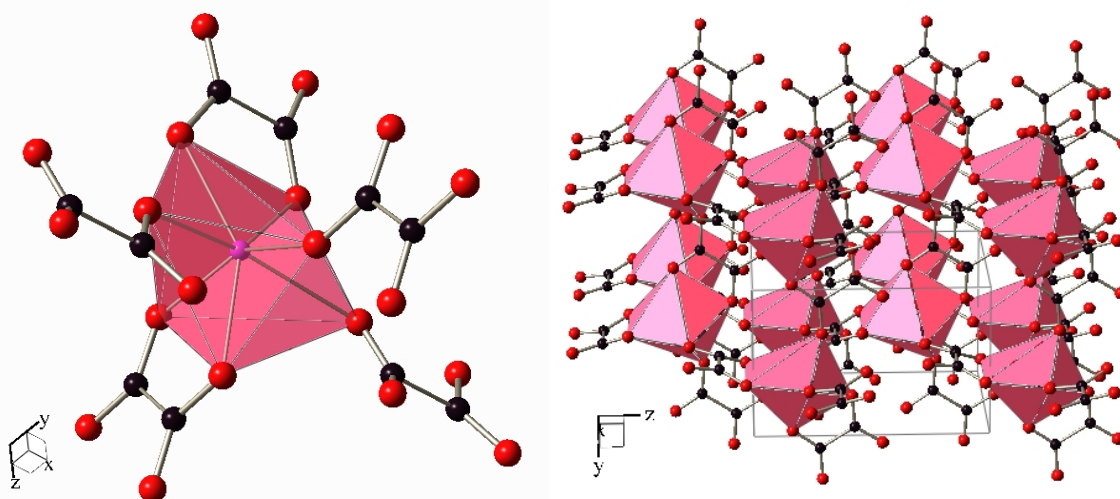


Рис.1. Структура α -модификации безводных оксалатов марганца и кадмия.

Для безводного оксалата кадмия в литературе существуют данные о том, что он образует моноклинную структуру с параметрами $a=5.8260 \text{ \AA}$, $b=5.2520 \text{ \AA}$, $c=5.8320 \text{ \AA}$, $\beta=113.86^\circ$, пр. группа $P2_1/n$ с двумя формульными единицами в ячейке и вычисленной плотностью $D_x=4.079 \text{ г/см}^3$ (III) [2]. Видно, что различия в плотностях (II) и (III) являются весьма существенными и

обусловлены различным характером упаковки в структуре. Так, в структуре (II) ион кадмия окружен семью атомами кислорода, принадлежащих пяти оксалат-ионам, при этом некоторые атомы кислорода не входят в координационную сферу катионов (рис.1). В структуре (III) ион кадмия окружен шестью атомами кислорода, принадлежащими четырем оксалат-ионам и упаковка является более плотной. Очевидной причиной образования разных полиморфных модификаций является различие в способе получения: (II) получен термическим разложением тригидрата, а (III) получен гидротермальным синтезом при температуре 150°C. Нами найдено, что при длительном хранении на воздухе (II) медленно превращается в (III). В то же время выдерживание в течение двух часов при температуре разложения гидратов оксалатов для (II) и (III) приводят не к образованию плотноупакованной фазы, а к термолизу. Можно предположить, что для оксалата кадмия переход из ромбической в моноклинную модификацию выгоден, так как приводит к образованию более плотноупакованной структуры, тогда как обратный переход вряд ли возможен, как показывают результаты настоящего исследования проведенного для безводных оксалатов марганца и кадмия, полученных как термолизом гидратов, так и гидротермальным синтезом при температурах близких к температурам дегидратации обоих соединений.

[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.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АРМУЮЧОГО НАПОВНЮВАЧА НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ

Рассолова Л. О., Юнін Є. О., Круглицька В.Я.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

xtkm@kpi.ua

Останнім часом спостерігається зростання використання воластоніту – промислового мінералу багатофункціонального типу. Комплекс унікальних фізико-хімічних властивостей дозволяє використовувати воластоніт як регулюючу і модифікуючу добавки у виробництві кераміки і вогнетривів, лакофарбових матеріалів і пластичних мас, паперу, теплоелектроізоляційних виробів, будівельних матеріалів, фрикційних виробів та ін.

Воластоніт – універсальний наповнювач, замітник азбесту, каоліну, крейди, діоксиду титану, тальку. Навіть невеликі його добавки значно поліпшують технологічні і експлуатаційні характеристики матеріалів. Воластоніт є природним силікатом кальцію, хімічний склад якого: SiO_2 - 48%, CaO - 40%, Fe_2O_3 - 3,5% [1].

Родовища воластоніту зустрічається у світі досить рідко. Значними запасами воластоніту володіють Китай, Індія, США, Мексика, Іспанія, Фінляндія. На території СНД є ряд перспективних родовищ воластоніту: у Росії (Далекий Схід), республіках Середньої Азії (Узбекистан, Таджикистан, Киргизія), Казахстані [1].

У промисловості використовується два види воластоніту – голчастий з високим співвідношенням довжини (L) зерен до діаметра (d) ($L/d > 3$) (high-aspect-ratio – HAR) і порошковий воластоніт з $L/d < 3$ (low-aspect-ratio – LAR). Сорти HAR використовуються, в основному, як мікроармуючі наповнювачі в полімерах, еластомерах і покриттях, що забезпечують виробам термічну стійкість, корозійну стійкість і опір до стирання. Здрібнений і порошкоподібний воластоніт споживається в більшому обсязі і за більш низькими цінами, ніж воластоніт з високим співвідношенням L/d.

Цементно-воластонітові в'язучі можна з успіхом використовувати для виготовлення корозійностійких і економічних бетонів з підвищеною межею міцності при вигині. Мікроармуючі властивості воластоніту, що забезпечують незсідання матеріалів при його застосуванні, використовуються при виробництві сухих будівельних сумішей різного призначення, при висиханні яких проблема різноусадності стоїть особливо гостро. Володіючи гарними адсорбційними властивостями, він запобігає висолоутворенню, що особливо важливо при застосуванні декоративних сумішей. Мікроармуючі властивості воластоніту і висока адгезія до поверхонь забезпечують підвищені міцнісні показники сухих будівельних сумішей і величину їх міцності зчеплення з поверхнею.

Метою даної роботи є вивчення впливу мікроармуючого наповнювача - воластоніту на властивості сухих будівельних сумішей на основі цементу.

Передбачається, що кристали воластоніту можуть виявляти мікроармуючу дію на суміші, забезпечуючи їх незсідання при висиханні і подальшій експлуатації [2].

Добавку воластоніту вводили в суміш у сухому вигляді в кількості 4 і 8% від маси цементу, після чого суху суміш замішували водою. Протягом першої доби після виготовлення зразки зберігалися в гідрозаторі, а після розпалубки і протягом випробувань – у повітряно-сухих умовах при температурі 20-25⁰С, з відносною вологістю повітря 60-70%. Визначення деформацій незсідання проводилися, починаючи з однодобового терміну твердіння. Для оцінки впливу воластоніту на відносні деформації зсідання цементного каменю випробування проводили за термінами твердіння від 1 до 28 діб (рис.).

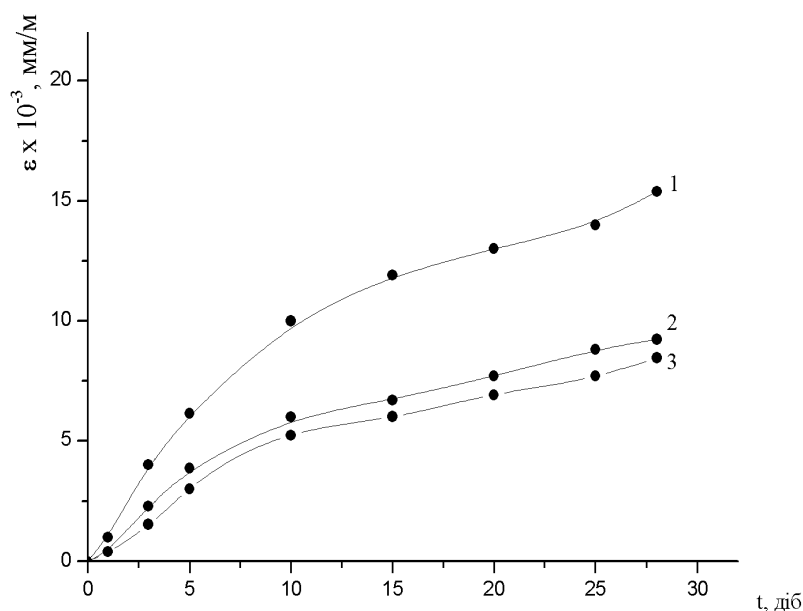


Рис. Кінетика деформацій зсідання: 1 - добавка воластоніту 0%;
2 - добавка воластоніту 4%; 3 - добавка воластоніту 8%.

Як видно з отриманих даних, введення воластоніту в кількості 4% зменшує усадкові деформації приблизно на 8 мм/м або майже на 18% у порівнянні із складом без воластоніту. Збільшення вмісту воластоніту до 8% істотно не впливає на усадкові деформації.

З фізико-хімічної точки зору армуючий ефект, ймовірно, досягається за рахунок того, що поверхня воластоніту має високі адсорбційні властивості, а тому кристали воластоніту є центрами утворення конгломератів із частками суміші, зменшуючи рухливість останніх одна відносно одної.

Щодо впливу воластоніту на міцність при вигині і стиску будівельних складів і кореляції цих даних з отриманими показниками по деформаціям зсідання, то це потребує подальшого дослідження.

[1] Долгарев А.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 257 с.

[2] Нациевский Ю.Д., Хоменко В.П. Справочник по строительным материалам и изделиям. – К.: Будивельник, 1990. – 356 с.

СИНТЕЗ ТА БУДОВА КОМПЛЕКСІВ d-МЕТАЛІВ З САЛІЦИЛІДЕНГІДРАЗОНОМ АЛІЛІОСЕМИКАРБАЗОНУ

*Репіч Г. Г.¹, Орисик С. І.¹, Пехньо В. І.¹, Орисик В. В.²,
Зборовський Ю. Л.², Вовк М. В.²*

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

² Інститут органічної хімії НАН України

orysyk@ionc.kiev.ua

Саліциліденгідрозон аліліосемикарбазону (СГАТСК) належить до класу карботіоамідів, в яких $-\text{NH}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ угруповання спряжене з тійною групою, що наділяє його N,S,O-донорною комплексоутворюючою здатністю до іонів металів. Геометрія розташування функціональних груп (C=S), (NH), (C=N), (OH) сприяє утворенню стійких п'яти- та шестичленних хелатних металоциклів та забезпечує можливість формування різних за будовою моно-, бі- та гетероядерних комплексів, перспективних для практичного використання.

Дослідження комплексоутворення СГАТСК з іонами Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} проводили в етанольних розчинах за схемою 1.

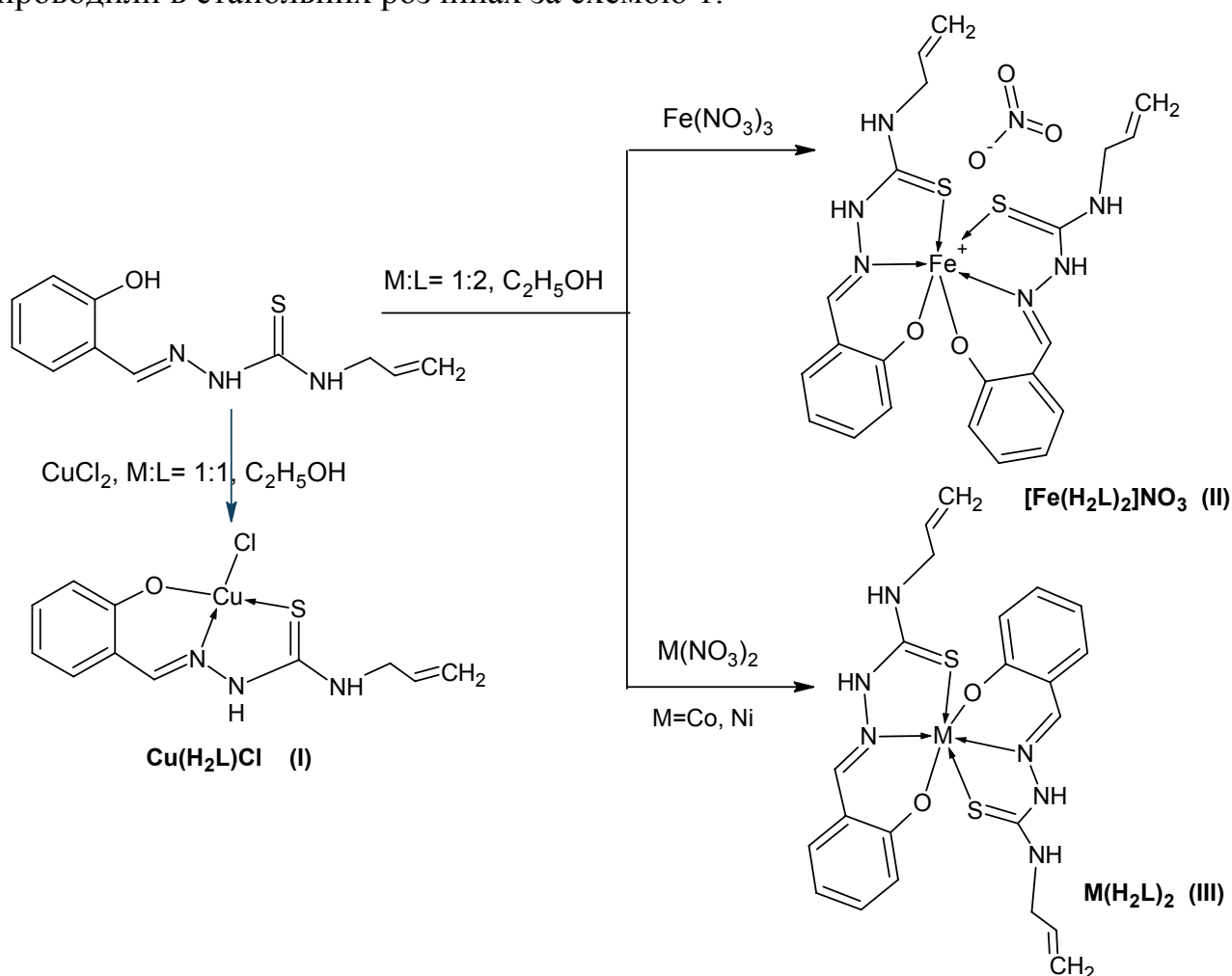


Схема 1.

Склад та будову усіх комплексних сполук встановлено методами ІЧ, ЕСП, елементного хімічного аналізу та РСА. В результаті отримано комплекси Cu(II), Co(II), Ni(II) та Fe(III) з N,S,O-координацією тіонної таутомерної форми тіосемикарбазону. Іон Cu^{2+} комплексу (I) формує плоскоквдратний координаційний поліедр, у вершинах якого розміщені атоми O,N,S молекули СГАТСК та хлорид-іон. На відміну від (I), в комплексах (II), (III) іони металу знаходяться в октаедричному оточенні гетероатомів двох монодепротонованих молекул СГАТСК. При цьому будова сполук (II) та (III) відрізняється. Комплекс (II) має іонний характер, так як містить нітрат іони в зовнішній сфері, а комплекс (III) є молекулярним. Крім того, молекули ліганду займають *цис*-положення в комплексі (I) та *транс*-положення в комплексі (III).

ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ {Sm, Gd, Ho}–Ag–Sn

Романів І. М., Ромака Л. П.

Львівський національний університет імені Івана Франка
lotocka91@mail.ru

Одним із основних напрямків сучасного матеріалознавства є дослідження металічних систем з метою пошуку нових сполук і створення на їх основі матеріалів з оптимальними для практичного застосування параметрами. При дослідженні металічних систем рідкісноземельних, перехідних елементів та Стануму встановлено утворення значного числа інтерметалідів з цікавими властивостями, що робить їх перспективними в галузі електротехніки. Методами рентгенофазового та металографічного аналізів побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Sm–Ag–Sn, Gd–Ag–Sn та Ho–Ag–Sn при 670 К та 870 К в повному концентраційному інтервалі та досліджено вплив температури на утворення проміжних фаз. Зразки для дослідження виготовляли методом електродугового плавлення шихти вихідних компонентів з наступним гомогенізуючим відпалюванням при 870 К та 670 К протягом 720 год. Згідно отриманих результатів система Sm–Ag–Sn при 670 і 870 К характеризується утворенням двох тернарних сполук SmAgSn (стр. тип LiGaGe, просторова група (ПГ) $P6/mmm$, $a = 0,4727(3)$ нм, $c = 0,7488(4)$ нм) та $Sm_3Ag_4Sn_4$ (стр. тип $Gd_3Cu_4Ge_4$, ПГ $Immm$, $a = 0,4595(2)$ нм, $b = 0,7320(3)$ нм, $c = 1,5297(8)$ нм). За результатами фазового і мікроструктурного аналізів потрійних зразків вздовж ізоконцентрати 25 ат. % Sm встановлено утворення твердого розчину заміщення $SmAg_xSn_{3-x}$ на основі бінарного станіду $SmSn_3$ зі структурою типу Cu_3Au до вмісту 13 ат. % Ag та 15 ат. % Ag при 670 і 870 К, відповідно.

В результаті рентгенофазового та мікроструктурного аналізів в системі Gd–Ag–Sn підтверджено існування сполук GdAgSn (стр. тип LiGaGe, ПГ $P6/mmm$, $a = 0,4709(3)$ нм, $c = 0,7425(2)$ нм) та $Gd_3Ag_4Sn_4$ (стр. тип $Gd_3Cu_4Ge_4$, ПГ $Immm$, $a = 0,4565(8)$ нм, $b = 0,7306(3)$ нм, $c = 1,5221(1)$ нм) при обох температурах дослідження. Фазовий аналіз зразка $Gd_{25}Sn_{75}$, гомогенізованого при температурах 670 К, 870 К 1070 К, вказав на наявність поліморфного переходу стр. тип $GdSn_{2,75}$ (ПГ $Amm2$) → стр. тип Cu_3Au (ПГ $Pm-3m$) вище 670 К, що узгоджується з даними роботи [1], в якій поліморфне перетворення для бінарної сполуки $GdSn_3$ встановлено при 665 К. Як результат, в потрійній системі Gd–Ag–Sn заміщення атомів Sn атомами Ag в бінарній сполуці $GdSn_3$ вздовж ізоконцентрати 25 ат. % Gd приводить: а) до утворення тернарної сполуки $Gd(Ag,Sn)_3$ зі структурою Cu_3Au при 670 К, в якій атоми Gd розміщені в позиції $1a$ (0 0 0), а статистична суміш (Ag, Sn) займає позицію $3c$ (0 1/2 1/2); б) до утворення твердого розчину заміщення $GdAg_xSn_{3-x}$ при 870 К на основі бінарної сполуки $GdSn_3$ зі структурою Cu_3Au .

За результатами дослідження системи Ho-Ag-Sn при 670 К встановлено утворення трьох тернарних сполук HoAgSn (стр. тип LiGaGe, ПГ $P6/mmm$, $a = 0,46161(3)$ нм, $c = 0,7299(3)$ нм), Ho₃Ag₄Sn (стр. тип Gd₃Cu₄Ge₄, ПГ $Immm$, $a = 0,4519(3)$ нм, $b = 0,7282(4)$ нм, $c = 1,5093(3)$ нм) і HoAgSn₂ (стр. тип Cu₃Au, ПГ $Pm-3m$, $a = 0,45140(1)$ нм). Розрахунок структури сполуки HoAgSn₂ підтвердив її належність до структурного типу Cu₃Au (ПГ $Pm-3m$) з розподілом атомів Ho в позиції $1a$ (0 0 0), а статистична суміш (Ag, Sn) займає позицію $3c$ (0 1/2 1/2). Для сполуки HoAgSn₂ виявлено існування області гомогенності (12 ат. % Sn) вздовж ізоконцентрати 25 ат. % Ho. Поміри температурної залежності магнітної сприйнятливості сполуки HoAgSn₂ в температурному інтервалі 2-300 К показали, що вона є парамагнетиком Кюрі-Вейса, а при низьких температурах впорядковується антиферомагнітно з температурою Нееля 6,5 К. Розрахований ефективний магнітний момент на атом Ho (10,42 μ_B) є близьким до теоретичного значення (10,60 μ_B) для іону Ho³⁺.

Порівняльний аналіз досліджених систем {Sm, Gd, Ho}-Ag-Sn з раніше вивченими R-Ag-Sn (R – рідкісноземельний метал) показав, що у всіх системах утворюються сполуки еквіатомного складу зі структурами типів LiGaGe і CaLiSn (Yb) і сполуки R₃Ag₄Sn₄ структурного типу Gd₃Cu₄Ge₄. В системах R-Ag-Sn, де R = Gd-Er, утворюються сполуки RAgSn₂ з кубічною структурою типу Cu₃Au. Особливістю цих фаз є те, що вони утворюються на ізоконцентраті 25 ат. % рідкісноземельного металу і характеризуються значною областю гомогенності. Аналіз раніше досліджених та вивчених у цій роботі систем R-Ag-Sn показав, що утворення тернарних станідів RAgSn₂ зі структурою Cu₃Au або твердих розчинів RAg_xSn_{3-x} залежить від структури бінарних сполук RSn₃. У системах R-Ag-Sn з рідкісноземельними металами підгрупи Ce (R = Ce, Pr, Sm), у яких бінарні сполуки RSn₃ належать до структурного типу Cu₃Au, утворюються тверді розчини RAg_xSn_{3-x} різної протяжності на основі сполук RSn₃. Заміщення Sn в потрійній області систем R-Ag-Sn, де R = Y, Tb-Er, атомами Ag в бінарних сполуках RSn₃ (структурний тип GdSn_{2,75}) вздовж ізоконцентрати 25 ат. % R приводить до утворення тернарних фаз RAgSn₂, які кристалізуються в структурному типі Cu₃Au. Встановлено, що наявність поліморфного переходу для бінарної сполуки GdSn₃ приводить в залежності від температури до утворення тернарної сполуки структурного типу Cu₃Au або твердого розчину заміщення на основі GdSn₃.

[1] A. Palenzona, P. Manfrinetti, J. Alloys Compd. 201 (1993) 43.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА АНОМАЛЬНУЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ПРОТОНА В ВОДЕ

Сависько А. Е., Вьюнник И. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Nyto4ka_@mail.ru

Аномально высокая электрическая проводимость протона в протолитических растворителях вызывает постоянный интерес исследователей. Несмотря на успехи, достигнутые в исследовании этого интересного и важного явления, на сегодня остается еще много нерешенных вопросов. В частности, нерешенным является вопрос об оценке вкладов от различных механизмов в общий перенос тока протоном в растворе. Противоречивые выводы приводятся в научной литературе и относительно изменения указанных вкладов с изменением температуры и давления.

Представляется целесообразным провести на основании литературных экспериментальных данных деление предельной молярной электрической проводимости (ПМЭП) протона в воде в широком диапазоне температур (0-150 °С) и давлений (1-8000 атм). В качестве конкретного базового был выбран наиболее простой, широко используемый в физической химии, сольват состава H_3O^+ . Для расчета гидродинамической ($\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$) и эстафетной ($\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}}$) составляющих использовали экспериментальные данные [1,2].

В отличие от обычных ионов специфичность механизма переноса зарядов под действием электрического поля состоит в учете движения иона H_3O^+ как путем его гидродинамической, так и за счет эстафетной передачи протона от иона H_3O^+ к молекуле воды. В этом случае суммарную ПМЭП протона представим:

$$\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{сум}} = \lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}} + \lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}}. \quad (1)$$

Гидродинамическую составляющую подвижности иона в бесконечно разбавленном растворе вычислили как в работе [3] с помощью уравнения закона Стокса:

$$\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}} = \frac{|z|eF}{f\pi\eta_0 r_i} \quad (2)$$

где η_0 – динамическая вязкость растворителя; r_i – радиус иона; z – заряд иона; f – гидродинамический коэффициент, равный для условий: скольжения – 4, прилипания – 6.

При расчете $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$ по уравнению (2) $r_i(\text{H}_3\text{O}^+)$ приравнивали к радиусу молекулы воды, найденному из данных по плотности. Данные по плотности и вязкости взяты из [2,3].

Из анализа результатов расчета вкладов в общую подвижность протона в воде установлены следующие закономерности:

- гидродинамическая составляющая $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$ при 0-150 °С меньше прототропной $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}}$;

- величины составляющих $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}}$ и $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$ с ростом температуры увеличиваются;

- вклад прототропной составляющей в общую проводимость протона ($\alpha_{\text{эст}}$) в воде с ростом температуры падает, а гидродинамической ($\alpha_{\text{гидр}}$) – растет;

- гидродинамическая составляющая ПМЭП ($\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$) с ростом Р падает, при этом чем выше температура, тем более уменьшается эта величина;

- эстафетная составляющая ПМЭП ($\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}}$) наоборот с ростом давления растет.

Полученные результаты и установленные закономерности можно объяснить в рамках двухструктурной модели «мерцающих кластеров» Франка и Вина [4], в соответствии с которой цепочечная эстафетная передача протона от H_3O^+ к молекуле воды происходит по объему «свободной воды» [5]. По мнению [5] в «свободной воде» Н-связи разрушены и каждая молекула в ней рассматривается как отдельный мономер, принимающий участие в дисперсионных и диполь-дипольных взаимодействиях.

[1] Ларионов Э.Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим.-1976. -№6 – С.3-9.

[2] Равдель А.А. Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин.

[3] Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Влияние температуры на аномальную электрическую проводимость протона в бесконечно разбавленных спиртовых растворах иодоводорода // Укр.хим.журн.-2011.-Т.77,№3-4.-С.84-91.

[4] Frank H.S., Wen W.V. // Disc. Faraday Soc.-1957.-24. –P. 133-140.

[5] Hills G.J., Ovenden P. S., Whitehouse D.R. //ibid. -1965.-39-IV6, P. 1518-1522.

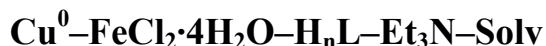
ПРЯМИЙ СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЯДЕРНИХ Cu^{II}/Fe^{III} КОМПЛЕКСІВ З ОСНОВАМИ ШИФФА

Смаль Ю. О., Чигорін Е. М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
yurismal@gmail.com

Протягом останніх двох десятиліть зростає інтерес до поліядерних комплексів феруму з оксигенвмісними лігандами. Це обумовлено тим, що вони привертають увагу своїми магнітними, каталітичними та біологічними властивостями. Тому є актуальним пошук нових методів синтезу поліядерних комплексів феруму з простих та доступних вихідних речовин. Розрізняють два основних підходи для одержання поліядерних комплексів: з передбаченням та без передбачення будови кінцевих продуктів. Перший полягає у використанні комплексів більш простої будови як будівельних блоків або лігандів, що містять кілька координаційних вузлів. Другий підхід ґрунтується на використанні комплексів, що містять лабільні молекули розчинників, або полідентатних лігандів, малих за розміром або здатних приймати декілька типів координації, що призводить до виникнення невідповідностей між кількістю позицій чи типом геометрії координаційного оточення, яку приймає окремо взятий металічний центр, і донорними атомами, що надаються лігандом. Останній підхід одержав назву «інтуїтивної або спонтанної самоорганізації» [1]. Одним із методів синтезу в рамках цього підходу є прямий синтез, який і було застосовано в даній роботі.

Для синтезу гетерополіядерних комплексів Cu/Fe була досліджена взаємодія в системах



H_nL – основа Шиффа (продукти конденсації саліцилового альдегіду або його похідних з трис-гідроксиметиламінометаном) (Рис. 1), Solv – dmsо, dmf;

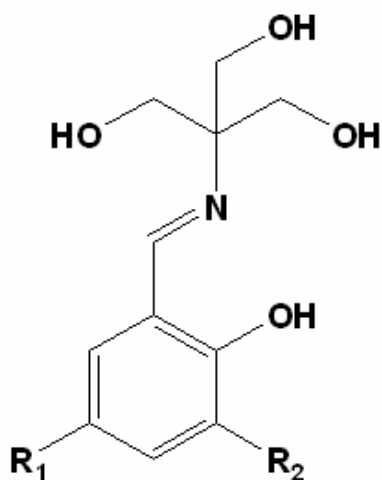


Рис. 1. Використані основи Шиффа. R₁ = R₂ = H (H₄L¹), R₁ = Br, R₂ = H (H₄L²), R₁ = NO₂, R₂ = H (H₄L³), R₁ = R₂ = Br (H₄L⁴), R₁ = H, R₂ = NO₂ (H₄L⁵)

В кристалічному стані виділено чотири гетерополіядерних комплекси складу $[\text{Cu}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^1)_2(\text{HL}^1)_2] \cdot 10\text{dmsO}$ (**1**), $[\text{Cu}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{HL}^2)_2] \cdot 2\text{dmf}$ (**2**), $[\text{Cu}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^3)_2(\text{HL}^2)_2]$ (**3**), $[\text{Cu}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{L}^4)_2(\text{HL}^4)_2] \cdot 2\text{dmf}$ (**4**), що містять послідовний МСТ $\text{M}_4(\mu_2\text{-O})_6$ (Рис. 2, а), а також комплекс складу $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{L}^5)_4] \cdot 2\text{dmf}$ (**5**), для якого реалізується МСТ $\text{M}_4(\mu_3\text{-O})_4$ (Рис. 2, б). Дані комплекси було охарактеризовано методами елементного та рентгеноструктурного аналізів, ІЧ, височастотної ЕПР та мессбауерівської спектроскопії.

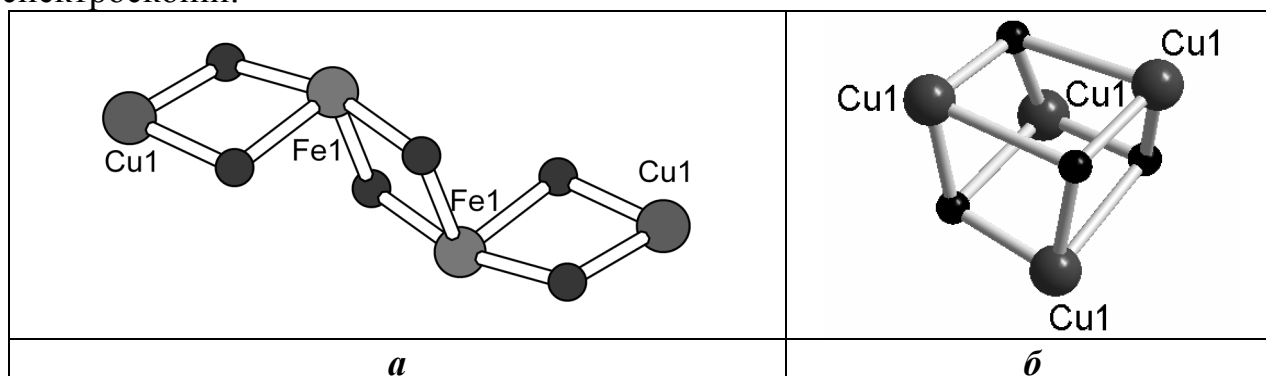


Рис. 2. Послідовний МСТ $\text{Cu}_2\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O})_6$ (а) для (**1**) – (**4**) та кубановий МСТ $\text{Cu}_4(\mu_3\text{-O})_4$ (б) для (**5**)

Дослідження магнітних властивостей комплексів (**1**) та (**2**) в діапазоні температур від 2 до 300 К показало присутність антиферромагнітних обмінних взаємодій з параметрами: $J/hc_{\text{Cu-Fe}} = -9.14 \text{ cm}^{-1}$; $J/hc_{\text{Fe-Fe}} = -15.7 \text{ cm}^{-1}$; $g_{\text{Cu}} = 2.13$; $g_{\text{Fe}} = 2$; $D_{\text{Fe}}/hc = +1.96 \text{ cm}^{-1}$ (**1**) і $J/hc_{\text{Cu-Fe}} = -8.98 \text{ cm}^{-1}$; $J/hc_{\text{Fe-Fe}} = -11.9 \text{ cm}^{-1}$; $g_{\text{Cu}} = 2.15$; $g_{\text{Fe}} = 2$; $D_{\text{Fe}}/hc = +1.94 \text{ cm}^{-1}$ (**2**).

Було досліджено каталітичну поведінку комплексів (**1**) та (**2**) у реакції окиснення циклогексану пероксидом водню за м'яких умов. Максимальний вихід продуктів при використанні комплексу (**1**) складає 36% у діапазоні концентрацій $0 < [\mathbf{1}]_0 < 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, максимальне значення TON дорівнює 596. Аналогічно, для сполуки (**2**) максимальний вихід продуктів складає 44% при концентрації комплексу $1.38 \times 10^{-4} \text{ M}$, а значення TON 1060.

[1] Richard E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 1-10.

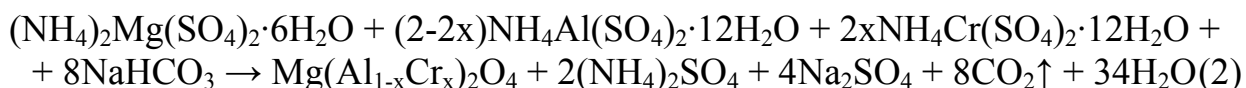
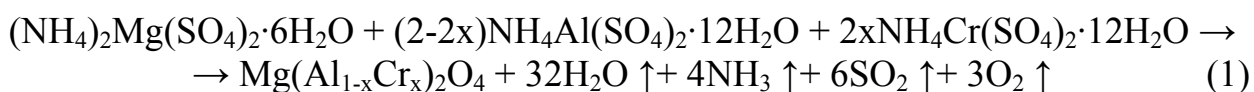
ХІМІЧНА ГОМОГЕНІЗАЦІЯ ТА КВАЗІСТРУКТУРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВЗАЄМОДІЙ В СИНТЕЗІ ШПІНЕЛЬНИХ АЛЮМІНАТІВ

Татарчук Т. Р., Старко І. Ю., Ляковська М. Р., Мислін М. В.
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
Інститут природничих наук
tatar_ch@inbox.ru

Матеріали на основі системи оксидів $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, які володіють шпінельною структурою, знаходять широке використання у різноманітних областях: будівництві, машинобудуванні, електроніці як магнітні матеріали, матеріали лазерної оптики, сегнетоелектрики, високотемпературні надпровідники, суперйонні провідники, каталізatori, пігменти і т.п. Але зазвичай, шпінелі отримують твердофазними реакціями, зокрема спіканням оксидів при досить високих температурах ($1200 - 1900^\circ\text{C}$). При цьому якість синтезованого продукту суттєво залежить від способів отримання, температурного режиму відпалу та ступеня гомогенізації вихідних речовин. Тому актуальним завданням на сьогодні залишається пошук оптимальних методів гомогенізації вихідних речовин, що дозволить суттєво знизити температуру спікання.

В даній роботі використовувалась хімічна гомогенізація для синтезу твердих розчинів в системі $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Йон Cr^{3+} в даному випадку виконував роль йону-хромофору, який вводився у безбарвну матрицю MgAl_2O_4 (при цьому спостерігалось ізоморфне заміщення йонів Al^{3+} на йони Cr^{3+}). Отримано тверді розчини загального складу $\text{Mg}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$, де $x = 0 \div 1$ (з кроком 0,2).

Хімічна гомогенізація здійснювалася двома способами: стопленням кристалогідратів відповідних солей (рівняння 1) та гідрокарбонатним співосадженням (рівняння 2) з наступним прожарюванням:

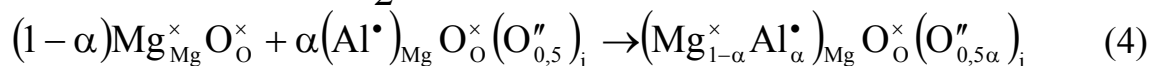
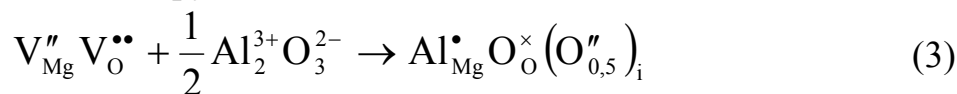


Спікання зразків проводили при температурі 900 та 1200°C на протязі 2 та 4 годин. Однофазність зразків підтверджено методами X-променевого аналізу (ДРОН-3М). Зміна кольору відповідала наступній закономірності: при збільшенні вмісту йонів Cr^{3+} колір зразків змінювався від бузкового до зеленого.

Для пояснення механізму поверхневих взаємодій у системі оксидів MgO , Al_2O_3 та Cr_2O_3 застосовано кристалоквазіхімічну модель в хімії твердого тіла [1,2].

1. Реакції, які відбуваються на поверхні MgO при взаємодії з Al₂O₃.

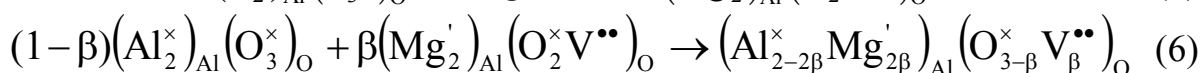
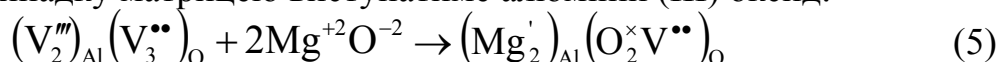
Якщо матрицею виступатиме MgO, то суперпозиція її антиструктури з кристалохімічною формулою Al₂O₃ призводить до утворення кристалоквазіхімічного кластеру:



Утворюється магній оксид із дефектами вкорінений кисень O//_i та електронними дефектами в підрешітці магнію.

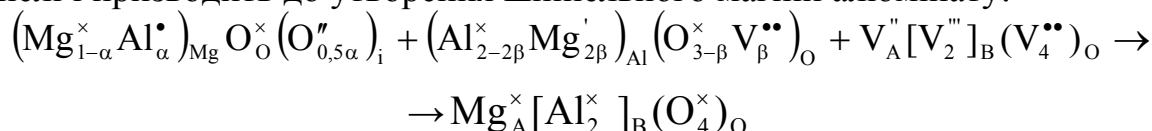
2. Реакції, які відбуваються на поверхні Al₂O₃ при взаємодії з MgO.

В даному випадку матрицею виступатиме алюміній (III) оксид:

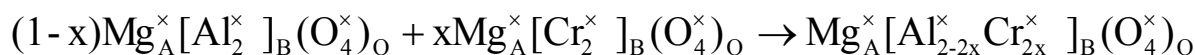


В результаті утворюється алюміній (III) оксид із електронними дефектами в підрешітці алюмінію та аніонними вакансіями $(V_{\beta}^{\bullet\bullet})_O$.

Наступна взаємодія дефектних фаз (формули 4–6) з антиструктурою шпінелі і призводить до утворення шпінельного магній алюмінату:



Отримання шпінельного хроміт-алюмінату магнію запишеться так:



Всі йони Cr³⁺ знаходяться в октаедричних позиціях, заміщуючи в останніх йони Al³⁺.

Застосування квазіструктурної методики дає можливість набагато глибше пояснити механізм одержання шпінельних матеріалів, який полягає в утворенні дефектних фаз складових оксидів, а останні, сполучаючись між собою, і утворюватимуть відповідний твердий розчин.

[1] Лисняк С.С. Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // Изв. РАН. Неорганические материалы. – 1992. – Т.28, № 9. – С.1913 – 1917.

[2] Гаманюк Н.Б., Татарчук Т.Р., Якубовський Р.Р. Кристаллоквазіхімічне моделювання механізму синтезу магній-цинкових феритів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, № 3. – С.557-560.

КІНЕТИКА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НАНОКОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ МІДІ ТА НІКЕЛЮ

Тарнавська О. В., Овчаренко О. О., Сахненко М. Д.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
taleksa@yandex.ru

Гальванічні композити, які застосовують в галузях машинобудування, приладобудування, авіабудування тощо, дозволяють усунути недоліки, властиві покриттям, отриманим при класичному електролітичному осадженні. При армуванні електролітичних покриттів, зокрема нанорозмірними частинками, підвищується здатність до роботи в умовах тривалого впливу високих температур, усувається поруватість, підвищуються захисні властивості, мікротвердість і зносостійкість тощо.

Таким образом, получение новых композиционных покрытий, исследование кинетических закономерностей их электроосаждения и свойств осадков, а также изучение структурных превращений в концентрированных растворах электролитов является актуальной научной и прикладной задачей.

Метою роботи є розробка наукових основ створення КЕП на основі міді та нікелю, армованих нанодисперсними частинками оксидів алюмінію або цирконію, стабілізованого оксидом ітрію з підвищеними експлуатаційними характеристиками, дослідження кінетики їх електроосадження та захисних властивостей КЕП.

Осадження композиційних покриттів (КЕП) проводили з сульфатних електролітів мідніння або нікелювання з варійованим вмістом дисперсної фази (оксидів алюмінію або цирконію) на зразки зі сталі.

Додавання дисперсної фази в електроліти не змінює природу і механізм електродного процесу. Кінетика процесу синтезу КЕП включає наступні стадії: доставку дисперсних частинок до катода, їх адгезію на поверхні катода. Частинки ініціюють зародкоутворення в місцях контакту з поверхнею катода, що стимулює їх зарощування металом, що осаджується.

Отримано композиційні покриття товщиною 30 - 40 мкм, в залежності від часу електролізу. Включення дисперсної фази до покриттів сприяє зменшенню їх зеренності та поруватості. Структурні змінення матриці при включенні частинок оксидів приводять до збільшення мікротвердості покриттів на основі міді та нікелю - 1200 МПа і 1600 МПа відповідно, в порівнянні з покриттями з чистих металів (800 МПа - мідь, 1000 МПа - нікель), отриманих за тих же умов. Зміцненню осадів КЕП сприяє утворень великої кількості дислокацій при включенні дисперсної фази, які запобігають розповсюдженню деформації зсуву і почасти екранують підкладку.

Корозійна стійкість КЕП в нейтральному хлорид вмісному модельному середовищі вдвічі вища в порівнянні з традиційними покриттями міддю або нікелем внаслідок того, що частинки оксидів включаються в металеву матрицю, екранують її поверхню і уповільнюють корозійний процес.

АВТОКЛАВНЫЙ СИНТЕЗ ТРИХЛОРТРИПИРИДИНМОЛИБДЕНА(III)

Толчинская Е.

Украинский государственный химико–технологический
университет, Днепропетровск
chichirova@gmail.com

В рамках изучения процессов восстановления производных $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ до соединений молибдена(II) с целью получения биядерных кластеров с различными лигандами, нами было автоклавным способом синтезировано нейтральное координационное соединение MoCl_3Py_3 (где Py – пиридин).

Для этих целей был использован нанохлоридомолибдат(III) цезия, полученный по ранее описанной методике [1]. Димерный комплекс $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ отличается высокой термической и химической стойкостью, поэтому пригоден для проведения синтеза в условиях повышенной температуры и давления. Полученный продукт – MoCl_3Py_3 – является прекурсором для получения производных Mo_2^{4+} . Состав полученного вещества доказан методом рентгенофазового анализа.

Синтез трихлортрипиридин молибдена(III) проводили путем нагревания в автоклаве нанохлоридомолибдат(III) цезия и пиридина до 300°C под давлением 20 атм в течение 18 часов. Полученный продукт перекристаллизовывали в горячем пиридине. Выход продукта составил 70%.

Сопоставление значений рентгенограмм изучаемого образца с соответствующими значениями справочных стандартов JCPDC № 35–1729 позволило заключить, что полученное вещество соответствует формуле MoCl_3Py_3 .

Таким образом нами разработан новый метод синтеза нейтрального комплекса MoCl_3Py_3 , который можно использовать для дальнейших синтезов по восстановлению производных молибдена в высших степенях окисления до Mo_2^{4+} .

[1] Чичирова Е.В., Штеменко А.В. Изучение процессов восстановления парамолибдата аммония. 1. Синтез комплексных соединений молибдена(III). // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 1. – С. 136-139.

РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕВТЕКТИЧНОГО СКЛАДУ СИСТЕМИ NaF – LiF – NdF₃ ТА NaF – LiF – LaF₃ В ТВЕРДОМУ ТА РІДКОМУ СТАНІ

Фесенко С. А.¹, Файдюк Н. В.², Сокольський В. Е.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України
LanaEf@mail.ru

Із використанням диференціально-термічного (ДТА), рентгенофазового (РФА), високотемпературного рентгенографічного та електрономікроскопічного методів аналізу досліджені потрійні евтектики складів (мол.%) NaF(33)-LiF(53)-NdF₃(14) і NaF(42)-LiF(44)-LaF₃(14) [1] в рідкому і кристалічному стані.

Для синтезу зразків використовували фториди натрію, літію та трифторид лантану (неодиму), які спільно переплавлялися в платинових тиглях при 800°C. Платинові кювети також використовувалися в високотемпературних рентгенівських дослідженнях. Показано, що від кімнатної температури аж до температури плавлення (~600°C) фазові перетворення в системах відсутні. Ідентифікуються тільки кристалічні фази NaF, LiF і NaLaF₄ (NaNdF₄). Відбиття LaF₃ (NdF₃) практично не відрізняються від фону. Ці результати підтверджуються ДТА та електронооптичним методом.

Після плавлення були досліджені розплавлені зразки евтектик при 650, 700 і 800°C. Отримані експериментальні криві інтенсивності, з них розраховані структурні фактори (СФ) і криві радіального розподілу атомів. Методом оберненого Монте-Карло створені атомні комірки, що складаються з 5000 атомів кожна. Розраховані СФ цих комірок максимально корелюють з експериментальними СФ. Хоча дослідженні зразки для систем з лантаном і неодимом показали практично ідентичні результати до плавлення, проте після плавлення є суттєві зміни. У випадку з трифторидом лантану упаковка атомів фтору близька до щільної (~11 атомів), а у випадку ж з розплавом трифториду неодиму навколо атомів фтору на відстані 0,275 нм координуються тільки 7-8 однойменних атомів.

Таким чином, будова зразків в рідкому стані певним чином відрізняється, але це, мабуть, пов'язано з відмінностями евтектичних сплавів у складі.

Ймовірно, основу розплаву складають мікрогрупування різного типу, які суттєво відрізняються за катіонним складом.

[1] Сокольский В.Э., Роик А.С., Казимиров В.П., Файдюк Н.В., Савчук Р.Н. Рентгенографическое исследование эвтектического состава системы NaF – LiF – LaF₃ в твердом и расплавленном состоянии // Неорганические материалы 2012, 48, № 4, 488–494.

ПРОВОДИМОСТЬ МОЛИБДАТОВ НЕОДИМА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИОБИЕМ

Чебышев К. А., Гетьман Е. И., Пасечник Л. В.

Донецкий национальный университет

Kostya.chebyshev@ua.fm

Создание новых материалов с максимально высокой анионной проводимостью по кислороду является важнейшей задачей современного материаловедения в связи с разработкой новых источников электроэнергии – топливных элементов, осуществляющих прямое превращение энергии топлива в электричество, минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения. У существующих топливных элементов КПД составляет до 60-80 %, теоретически возможно – до 100 %. В настоящее время наиболее известный и практически используемый в современных топливных элементах твердый электролит – стабилизированный оксид циркония ZrO_2 (9 мол.% Y_2O_3) со структурой флюорита. Одной из основных проблем, которые препятствуют выходу существующей технологии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на широкий рынок, есть слишком высокие рабочие температуры (~ 1000 °С), необходимые для обеспечения высокой проводимости электролита на основе оксида циркония, стабилизированного иттрием. Эту проблему может решить применение среднетемпературных твердых электролитов на основе молибдатов редкоземельных элементов.

Высокая проводимость по кислороду соединений семейства LAMOX $La_2Mo_2O_9$ (0,06 См/см при 800°С) была обнаружена Лакорре и др. Однако в системе $Nd_2O_3 - MoO_3$ соединения такого состава не существует. Но, вблизи состава Nd_2MoO_6 существует соединение со структурой типа флюорита с общей формулой $Nd_5Mo_3O_{16}$, для которого обнаружена высокая проводимость при переменном токе. Согласно предварительным исследованиям она обусловлена как переходом заряда между ионами молибдена с разной степенью окисления, так и мобильностью кислорода структуры. В структуре $Nd_5Mo_3O_{16}$ молибден находится в двух различных степенях окисления. Для достижения баланса заряда, 1/3 ионов молибдена проявляют степень окисления 5, а остальные – 6. $Nd_5Mo_3O_{16}$ имеет достаточно высокое значение объемной проводимости, около 10^{-2} См/см, при 800°С. Однако механизм проводимости в настоящее время еще не совсем ясен.

Для уточнения механизма проводимости изучили влияние замещения молибдена на ниобий в $Nd_5Mo_{3-x}Nb_xO_{16}$. Предполагалось, что вхождение в структуру ниобия на место молибдена повлечет за собой удаление кислорода и образование вакансии на его месте или уменьшение количества пятивалентного молибдена при сохранении количества шестивалентного. Для образцов модифицированного молибдата неодима в изученном температурном интервале зависимость проводимости от температуры подчиняется уравнению Аррениуса и спрямляется в координатах $\lg \sigma - 1/T$ без аномалий.

Введение 5 мол.% ниобия приводит к некоторому понижению значения проводимости при 700°C, что свидетельствует о том, что проводимость в этих условиях связана с переходом заряда между ионами молибдена с разной степенью окисления.

При замещении в формульной единице $Nd_5Mo_3O_{16}$ одного атома неодима на двухвалентный металл весь молибден становится шестивалентным и при введении вместо части молибдена ниобия можно получить структуру флюорита с кислородными вакансиями. Поэтому нами синтезированы и исследованы твердые растворы состава $Nd_4M(2)Mo_{3-x}Nb_xO_{16}$, где $M(2)$ – Pb и Cd. Выбраны условия их получения, по изменению параметров элементарных ячеек от состава и методом «исчезающей фазы» установлены пределы замещений. Измерены величины удельной электропроводности и энергии активации проводимости различных составов твердых растворов.

ВЗАЄМОДІЯ РОЗЧИНУ РІДКОГО СКЛА З КОМПОНЕНТАМИ ЕЛЕКТРОДНОГО ПОКРИТТЯ

Черненко Т. С.

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”

chernenko-tanya@ukr.net

Обмазувальна маса для електродного покриття, складається з різних за властивостями, складом і формою зерен порошкових матеріалів, перемішаних з розчином рідкого скла. При цьому, навколо кожної твердої частинки при ретельному приготуванні маси утворюється тонка рідинна плівка, товщина якої при подальшому введенні рідкого скла зростає. Покриття електродів, нанесене під високим тиском, пронизане розгалуженою мережею капілярів. У зв'язку з розходженням форм і розмірів твердих частинок сухої шихти капіляри в покритті мають змінний перетин.

Причиною хімічної активності рідкого скла є його взаємодія з матеріалами, що використовуються в якості компонентів електродного покриття. Мірою хімічної активності може слугувати значення рН, яке залежить від концентрації іонів водню. Однак практично визначити рН у середовищі рідкого скла важко у зв'язку з налипанням на реєструючі елементи вимірюючого приладу колоїдних часток рідкого скла [1].

Відносно мірою хімічної активності випробуваного розчину рідкого скла може служити кількість газу, що виділяється при взаємодії його з наважкою феросиліцію марки ФС-45, прийнятого за еталон.

Визначення хімічної активності рідкого скла носить відносний характер, так як кількість виділеного водню залежить не тільки від активності рідкого скла, але також від активності феросиліцію, прийнятого в якості еталону.

При еталонному рідкому склі може бути визначена відносна активність порошоків компонентів покриттів.

В результаті взаємодії рідкого скла з матеріалами електродного покриття обмазувальні маси втрачають пластичність і далі стає неможливим пресування електродів, покриття уражається тріщинами, стає крихким, а іноді і спухає. У процесі сушіння і прогартування на покритті електродів також можлива поява виколів та інших дефектів. Ступінь взаємодії залежить від складу і характеристик розчинів рідкого скла, для порошкоподібних матеріалів - від їх складу, крупності і стану поверхні, а для ряду матеріалів, в тому числі карбонатів, - від їх мінералогічного походження. У всіх випадках ступінь взаємодії зростає із збільшенням температури і часу [2]. З використовуваних у виробництві феросплавів і металевих порошоків, крім феросиліцію, активні алюміній, маловуглецевий феромарганець і металевий марганець, при взаємодії з якими можуть, як і з феросиліцієм, протікати реакції з виділенням водню.

Оскільки на залізо і його силіцид (FeSi) розчини їдких лугів не діють, взаємодія відбувається лише з кремнієм.

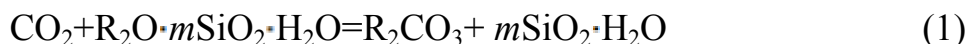
Вміст у 45% феросиліцію вільного кремнію, який не вступив у з'єднання із залізом, становить близько 5%. За інших рівних умов більшою активністю буде володіти феросиліцій, що містить більшу кількість вільного кремнію. З цієї причини феросиліцій марки ФС-75 не може бути використаний для виробництва електродів.

Крім активності сплавів, великий вплив на процес газовиділення надає крупність феросплавів. Реакція між рідким склом і порошком феросплавів протікає на поверхні їх контакту. Тому, чим дрібніший феросплав, тим більша величина поверхні і тим більш активно проходить реакція взаємодії [2].

Руйнівна дія на розчини рідкого скла відбувається в присутності електролітів, наприклад при наявності в молібденовому порошку навіть незначної кількості молібдату амонію.

Активно можуть взаємодіяти з розчинами рідкого скла подрібнені мінерали, руди і концентрати. Необхідно враховувати зростання активності свіжоподрібнених порошкових матеріалів, у яких порушені міжкристалічні і міжмолекулярні зв'язки, що можна спостерігати за яскраво вираженою лужною реакцією дистильованої води, в яку поміщений свіжоподрібнений мармур.

Взаємодія вуглекислоти повітря з розчинами рідкого скла може протікати за рівнянням (1):



З ростом модуля рідкого скла прискорюється процес його руйнування [3].

Взаємодія може бути викликана також наявністю слідів різних активних технологічних добавок, застосовуваних у процесі обробки матеріалів. Наприклад, при використанні концентратів, отриманих флотаційною обробкою, руйнівну дію на розчини рідкого скла можуть надавати сліди флотореагентів.

Викладене показує, що одним із заходів стабілізації процесу виготовлення електродів являється застосування оптимально подрібнених і витриманих матеріалів, а також контроль їх якості.

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

[2] Сидлин, З. А. Производство электродов для ручной дуговой сварки / З. А. Сидлин. – К. : Экотехнология, 2009. – 464 с.

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

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ ТА ПРОЦЕСИ ОТВЕРДЖЕННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА

Черненко Т. С.

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”

chernenko-tanya@ukr.net

Термообробку електродів проводять з метою надання покриттю достатньої механічної міцності при вмісті в ньому вологи в межах, які сприяють нормальному протіканню зварювального процесу, дозволяють забезпечити заданий хімічний склад і властивості наплавленого металу і зварних з'єднань. Зазвичай теплові режими повного циклу термообробки електродів, виготовлених із застосуванням розчинів рідкого скла в якості зв'язуючого, забезпечують механічну міцність і вологостійкість покриття.

Повний цикл термообробки включає попередню сушку (підв'ялювання), залишкову сушку, прогартування і охолодження.

Сушка і прогартування електродів вимагає забезпечення умов поступової віддачі вологи електродним покриттям при нагріванні і витримці, одночасності і рівномірності процесу по всій довжині електроду [1].

На процеси підв'ялювання, сушіння і прогартування електродів впливають: склад електродного покриття, матеріал і діаметр електродного стрижня, товщина електродного покриття (на сторону), газопроникність покриття, яка залежить від гранулометричного складу шихти, температура і відносна вологість повітряного середовища, швидкість руху повітря, вид і кількість рідкого скла в покритті, взаємне розташування електродів і швидкість утворення поверхневої плівки.

Після пресування електродів вологість покриття складає 9-12%. Допустимий вміст вологи, після термообробки, залежить від виду покриття і призначення електродів.

Електроди з основним покриттям марки УОНІ-13/55 призначені для зварювання відповідальних конструкцій з вуглецевих і низьколегованих сталей. Вони повинні мати вологість не більше 0,2% від маси покриття, для цього прогартування електродів треба проводити при температурі 360-400 °C протягом тривалого часу.

При неправильно вибраних форсованих режимах термообробки електродів можливі такі дефекти, як тріщини різного виду, спухання, недостатня його міцність або міцність зчеплення зі стрижнем, місцеві глибокі вм'ятини від транспортних пристроїв. Наявність тріщин викликає нерівномірне плавлення покриття, що може привести до недостатнього захисту зварювальної ванни від дії атмосфери повітря.

Процес видалення вологи з покриття досить складний і залежить від ряду факторів і, в першу чергу, від здатності розчинних силікатів натрію і калію утримувати вологу.

Рідке скло має колоїдну будову, пов'язано з наявністю складних комплексів (міцел), що складаються з великої кількості молекул діоксида кремнію, H_2O і лугу RON [1]. Міцність зв'язку в рідкому склі різна. При підвищенні густини рідкого скла міцність зв'язку вологи безперервно зростає, і для відриву наступних молекул води потрібно витратити все більше енергії.

Випаровування води з покриття ускладнено його капілярною будовою. В перші моменти сушки, коли в поверхневому шарі покриття існує нерівноважний стан вологи (тиск парів рідини в повітрі менше тиску пари в даному шарі), волога буде випаровуватися з капілярів. Випаровування вологи відбувається ступінчасто. Спочатку буде випаровуватися вільна волога, слабо зв'язана з міцелами, що призведе до підвищення концентрації розчину силікату в даному місці [2].

Наявність різних концентрацій в шарі рідини викличе явище дифузії. Силікати, що знаходяться в розчині, будуть прагнути з місць з високою концентрацією в райони малої концентрації, тобто в разі сушіння електродів з поверхні - усередину покриття, і навпаки, вільна волога під дією тих же сил дифузії спрямується назовні - у верхні шари. У початковий момент сушіння, коли весь електрод не прогрівся і встановився значний градієнт (перепад) температур, цьому прагненню вологи будуть перешкоджати капілярні сили.

У наступні періоди сушіння, при рівномірному прогріві покриття, коли градієнт температур стане незначним, встановиться деякий градієнт вологості, що призводить до дифузії вологи з ділянок з більшою вологістю в ділянки з меншою вологістю. Швидкість дифузії буде менше швидкості випаровування рідини з відкритої поверхні, тому при обдуванні електродів нагрітим повітрям поверхня випаровування буде переміщатися в глиб покриття. Це буде продовжуватися до тих пір, поки не видалиться вся капілярна волога.

На процес видалення капілярної вільної вологи накладається процес видалення вологи, пов'язаної з колоїдними частками силікатів. Частина порівняно слабо зв'язаної вологи може видалитися одночасно з капілярною вологою. Однак волога, міцно пов'язана з колоїдами, утвореними силікатами натрію або калію, почне видалитися при більш високих температурах. Отже, цей процес буде проходити в шарі, позбавленому капілярної вологи. Чим вище міцність зв'язку молекул води з колоїдними частинками, тим при більших температурах почнеться видалення цих молекул [2].

Жорсткий режим сушіння електродів призводить до спухання покриття електродів і зниження його міцності.

При сушінні покриття, нанесеного на металевий стрижень, процес вологовіддачі з кінцевих ділянок відбувається швидше, оскільки волога видалається одночасно з поверхні і з торця по всьому перерізі покриття.

[1] Сидлин, З. А. Производство электродов для ручной дуговой сварки / З. А. Сидлин. – К. : Экотехнология, 2009. – 464 с.

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

КОМПЛЕКСИ ТІОЦІАНАТУ ЗАЛІЗА(II) З ЗАМІЩЕНИМИ ПІРАЗИНАМИ

Шулін С. І.

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

Рациональний підхід до вибору лігандів в дизайні координаційних сполук є тим фактором, що дозволяє контролювати такі властивості матеріалу, як магнітні, оптичні, електричні тощо [1]. З огляду на це, комплекси тіоціанату заліза(II) складу $[\text{FeL}_n(\text{NCS})_2]$ привертають значну увагу завдяки можливості контролю спінового стану центрального атома варіюванням ліганду L. У деяких випадках ($L = 4,4'$ -bipy [2], 1,10-phen [3] та ін.) сполуки такого типу можуть проявляти спіновий перехід – явище оборотної зміни спінового стану заліза під впливом низки зовнішніх факторів.

В результаті комбінації заміщених піразинів (хлоро-, бромо-, йодо- та аміно- похідних) (рис. 1) та тіоціанатного ліганду нами було одержано чотири молекулярні комплекси $[\text{Fe}(\text{Clpz})_4(\text{NCS})_2]$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{Brpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2(\text{Brpz})$ (**2**), $[\text{Fe}(\text{Ipz})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2(\text{Ipz})$ (**3**) та $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{pz})_4(\text{NCS})_2]$ (**4**). Будови сполук встановлено на основі РСТА, властивості **1–3** досліджено методами ТГА, елементного аналізу, ІЧ, електронної та Мессбауерівської спектроскопії.

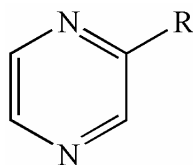


Рис. 1. Заміщені піразини, використані для синтезу **1–4** ($R = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NH}_2$).

Встановлено, що в сполуках **1–4** похідні піразину координуються до йону заліза(II) монодентатно та не виконують місткової функції, на відміну від незаміщеного піразину в полімерному $[\text{Fe}(\text{pz})_2(\text{NCS})_2]_\infty$ [4]. Очевидно, що така поведінка заміщених *pz* пов'язана з просторовими ускладненнями, створюваними замісником R.

На основі результатів Мессбауерівської спектроскопії на ядрах ^{57}Fe було показано, що залізо(II) в сполуках **1–3** знаходиться у високоспіновому стані. Слід зазначити, що **2** та **3** характеризуються аномально високим значенням константи квадрупольного розщеплення, що є наслідком значного викривлення координаційних поліедрів.

- [1] S. Benmansour, C. Atmani, F. Setifi *et al.* Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 1468.
 [2] C.J. Adams, M.C. Muñoz, J.A. Real *et al.* Inorg. Chem. 50 (2011) 10633.
 [3] E. König, K.J. Watson. Chem. Phys. Lett. 6 (1970) 457.
 [4] J.A. Real, G. De Munno, M.C. Muñoz *et al.* Inorg. Chem. 30 (1991) 2701.

ПЕРИКЛАЗО-ШПИНЕЛЬНЫЕ ОГНЕУПОРЫ С ДОБАВКОЙ ПЛАВЛЕННОЙ ШПИНЕЛИ

Юзенко Н. А., Питак Я. Н.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

natalya.yuzencko@yandex.ua

На сегодняшний день цемент является вторым после воды наиболее употребляемым ресурсом на земле: ежегодно его потребление на нашей планете составляет около 1 тонны на человека. Цемент производится в 156 странах мира. Цементная промышленность имеет ключевое значение для экономического развития, поскольку производит основной вид строительных материалов для жилищного, промышленного строительства и для строительства объектов инфраструктуры.

Обжиг сырьевой смеси для производства цемента проводится при температуре 1470°C в течение 2-4 часов в длинных вращающихся печах.

Длительность службы футеровки печи, футерованной в зоне обжига периклазо-шпинельными огнеупорами, в среднем составляет 365 дней.

Нашей задачей было увеличить длительность службы футеровки, что бы уменьшить затраты на производство цемента. Для достижения этой цели нами предлагается введение в шихту добавки плавленной шпинели.

Плавленная шпинель стойка к расплавам щелочей, углероду, кислотам и щелочноземельным оксидам.

Добавка плавленной шпинели в шихту в количестве 5-15 % увеличивает прочность при сжатии на 3-10 Н/мм², снижает открытую пористость на 3-5%, увеличивает кажущуюся плотность на 0,1-0,2 г/см², увеличивает количество теплосмен на 1-5, температура начала деформации образца под нагрузкой увеличивается на 10-20 °С.

Таким образом добавка плавленной шпинели в шихту для изготовления периклазо-шпинельных огнеупоров позволит увеличить длительность службы футеровки вращающихся печей на 1-2 месяца.

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ ПОЛІМЕТИЛСИЛОКСАН-АЕРОСИЛ

Юрченко А. В., Петренко І. І., Пахомова В. М.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

xtkm@kpi.ua

Створення нового композиційного матеріалу з необхідним комплексом властивостей починають з вибору полімеру певної хімічної будови з необхідним значенням молекулярної маси, мірою впорядкованості структури та врахуванням умов експлуатації. Значний інтерес у такому плані викликають кремнійорганічні сполуки – поліорганосилоксани, молекулярні маси яких змінюються в широких межах. Попри всі позитивні характеристики кремнійорганічних полімерів та олігомерів, захисні покриття на їх основі іноді не витримують умов експлуатації, а тому в них вводять такі компоненти, які забезпечили б зміни властивостей композиції в потрібному напрямку.

Серед активних мінеральних наповнювачів, що застосовуються у світовій практиці, найпоширенішими є кремнеземні, які, як правило, за якістю перевершують інші мінеральні наповнювачі [1]. Одним з найбільш активних посилюючих наповнювачів є аеросил - високодисперсний двооксид кремнію. Він характеризується добре вивченими хімічними властивостями і структурою поверхні, вузьким розподілом часток за розмірами, та такою формою частинок, що полегшує моделювання процесів структуроутворення. До того ж аеросил з модифікованою поверхнею добре розподіляється в полімерах [2]. Аеросил проявляє тиксотропний і посилюючий ефект у полімерних композиціях, підвищує їхню стійкість до розшаровування і злипання, тобто змінює реологічні властивості. Застосування аеросилу як наповнювача, крім того, різко підвищує термостійкість і діелектричні властивості матеріалів [3].

Метою даної роботи є дослідження процесів структуроутворення і характеру деформаційного поведіння модельних бінарних композицій, що складаються з поліметилсилоксанових (ПМС) рідин, які є основою різних кремнійорганічних композицій, і аеросилів як наповнювачів. Варіюючи інтервал наповнення від вільнодисперсних до зв'язанодисперсних систем, що мають розвинений об'ємний каркас, можна одержати відомості про мікроструктуру органодисперсій.

Відомо, що у відсутності наповнювача в рідинах тиксотропні властивості не проявляються, крива течії виражає тільки аномалію в'язкості, властиву розчинам ПМС. Зі збільшенням вмісту наповнювача в наповнених системах спостерігається поступове збільшення ступеня руйнування структури, що виражається в падінні в'язкості зі збільшенням напруження зсуву [4].

У даній роботі були використані поліметилсилоксанові рідини ПМС-200, ПМС- 200А, ПМС- 400 і модифіковані аеросили з питомою поверхнею 175 м³/г – метилаеросил (АМ-175) і двоетиленглікольаеросил (АДЕГ). АДЕГ являє собою продукт модифікування вихідного високодисперсного кремнезему А-175

двоетиленгліколем, а АМ-175 - гідрофобний метилаеросил, одержуваний модифікуванням того ж вихідного двометилдихлорсиланом. Двоетиленглікольаеросил з питомою поверхнею $175 \text{ м}^2/\text{г}$ (АДЕГ) є більш гідрофобним, ніж вихідний аеросил (А-175) і за полярністю поверхні займає проміжне значення між А-175 та АМ-175 [2].

Для вимірювання в'язкості в даній роботі був використаний ротаційний віскозиметр «Реотест-2». На рисунку представлена залежність відносної в'язкості від ступеня наповнення ПМС-400, ПМС-200 і ПМС-200А аеросолами різних модифікацій. Утворення характерних петель гістерезису свідчить про тиксотропні властивості систем, що досліджуються.

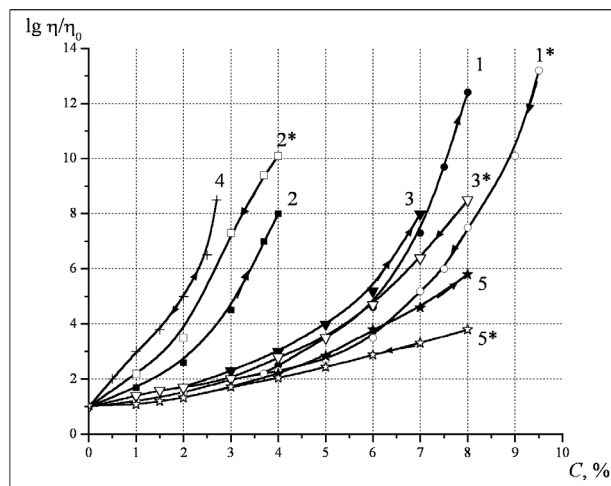


Рис. Залежність відносної в'язкості від ступеня наповнення аеросолами поліметилсилоксанів: 1 - ПМС-400 і АМ-175; 2 - ПМС-400 і АДЕГ ; 3 - ПМС-200 і АМ-175; 4 - ПМС-200 і АДЕГ; 5 - ПМС-200А і АМ-175

В композиції ПМС-400 і АМ-1-175 структури з тиксотропними властивостями з'являються при ступені наповнення аеросилом більше 3 %. В композиції ПМС-400 і АДЕГ введення вже 2 % наповнювача супроводжується формуванням тиксотропної структури. Найменший вплив на збільшення в'язкості має невелика кількість наповнювача (2-3 % для АМ-175 і 2 % для АДЕГ). Зі збільшенням кількості наповнювача ефективність структуруючої добавки зростає.

Отримані результати показують, що введення наповнювача викликає посилення структуроутворення в поліорганосилоксанах.

[1] Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. – К.: Наук. думка, 1977. – Ч.3. - 134 с.

[2] Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка, 1981. – 264 с.

[3] Полифункциональные элементарорганические покрытия / Под общ. ред. А.А. Пащенко. – Киев: Вища шк. Головное изд-во, 1987. – 198 с.

[4] Круглицкий Н.Н., Круглицкая В.Я. Дисперсные структуры в органических и кремнийорганических средах. – Киев: Наук. думка, 1981. – 316 с.

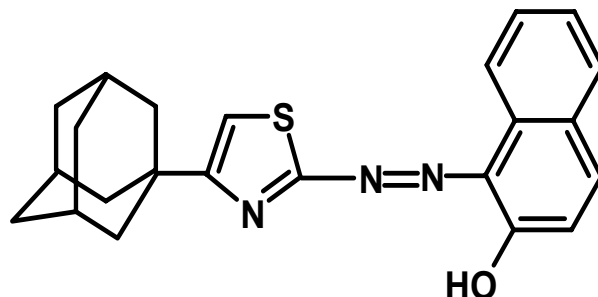
АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ІММОБІЛІЗОВАНИЙ 1-(4-АДАМАНТИЛ-2-ТІАЗОЛІЛАЗО)-2-НАФТОЛ ЯК ТВЕРДОФАЗНИЙ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ РЕАГЕНТ

Бардак В. І., Кеда Т. Є., Линник Р. П., Запорожець О. А.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
valya_bardak@rambler.ru

Люмінесцентна спектроскопія знаходить все більше застосування у сучасних наукових і контрольно-дослідних лабораторіях завдяки високій чутливості в поєднанні з дешевизною, експресністю та простотою аналізу. Люмінесцентні зонди і сенсори є не лише потужним засобом для виявлення і визначення аналітів у різноманітних середовищах, а й унікальними інструментами для дослідження хімічних і біохімічних процесів, незамінними при проведенні медичних досліджень, клінічної діагностики, аналізу об'єктів довкілля. Пошук нових люмінофорів і дослідження їхніх спектральних і хіміко-аналітичних властивостей з метою розробки нових методик аналізу різноманітних об'єктів є актуальною задачею.

Одним з кращих відомих на сьогодні спектrophотометричних гетарилазореагентів для значення іонів металів, зокрема Cu(II), Ni(II) та Zn(II) є



1-(4-Адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол (АТАН).

Іммобілізований на поверхні силікагелю АТАН запропоновано для сорбційно-спектрофотометричного визначення Cu(II) в природних водах та візуального тест-визначення Cu(II), Zn(II) і Ni(II) у біологічних рідинах [1, 2]. Зазвичай такі поліконденсовані гетероциклічні органічні сполуки із системою спряжених зв'язків є ефективними люмінесцентними індикаторами, оскільки їхня структура сприяє високому квантовому виходу люмінесценції. Даних щодо люмінесцентних властивостей АТАН і його комплексів з іонами металів у літературі не знайдено.

Метою даної роботи було вивчення люмінесцентних властивостей АТАН і його комплексів з Cu(II), Zn(II) та Ni(II) в розчині та на поверхні силікагелю.

У спектрі люмінесценції ацетонітрильних розчинів АТАН спостерігається смуга з максимумом при 350 нм. Інтенсивність люмінесценції розчинів АТАН лінійно зростає зі збільшенням його концентрації до 20 мкмоль/л. Положення максимуму смуги у спектрі люмінесценції та інтенсивність випромінювання залежать від кислотності розчину. Найбільша інтенсивність характерна для протонованої форми реагенту, зменшення кислотності розчину призводить до

зменшення інтенсивності та батохромного зсуву максимуму смуги у спектрі люмінесценції ($\Delta\lambda=100$ нм). Імобілізований на силікагелі АТАН зберігає люмінесцентні властивості. Встановлено, що взаємодія іонів Zn(II) та Ni(II) з АТАН у гомогенній і гетерогенній системах сприяє зростанню інтенсивності люмінесценції, тоді як іони Cu(II) гасять люмінесценцію. Люмінесцентним методом досліджено комплексоутворення іонів Cu(II), Zn(II) та Ni(II) з АТАН у розчині, встановлено склад комплексів та розраховано константи стійкості, які узгоджуються з даними літератури.

[1] Linnik R.P. Solid-phase reagent for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water / R.P. Linnik, O.A. Zaporozhets // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – Vol. 375. – P. 1083–1088.

[2] Visual test determination of Cu, Zn and Ni ions using solid-phase 1-(4-adamantyl-2-thiasolylazo)-2-naphthol / Olga Zaporozhets, Tetiana Keda, Olena Maniak, Olena Iakovchuk, Lesia Kovalenko // 6th International Chemistry conference Toulouse-Kiev: posters. – Toulouse, 2011. – P. 47.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ПОВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ В ВОДНО- МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Батрак А. С., Калининко О. С., Дрозд А. В., Леонова Н. А.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Продукты взаимодействия неорганических катионов с ионами органических реагентов часто окрашены; для решения поставленной аналитической задачи подходящими среди множества методов являются методы спектрофотометрии. Именно благодаря высокой чувствительности последних, достаточной точности, избирательности, а также сравнительной доступности методы до настоящего времени находят применение.

Цель работы – спектрофотометрический анализ растворов комплексных соединений ионов меди Cu^{2+} с анионами N,N-диэтилдителиокарбамата (ДДТК) в водно-мицеллярной среде.

Получена информация на основании исследований [3] о характере поведения трехводного кристаллогидрата диэтилдителиокарбамата натрия и его комплексов с разными металлами. Так растворы (преимущественно кислые и слабокислые) неустойчивы. Однако в щелочной среде, которая зачастую обеспечивается за счет применения буферных растворов, наблюдается обратное поведение.

Прочность образующихся комплексных соединений зависит от природы металла, который вступает в реакцию комплексообразования с данным лигандом. Металлы, в комплексах ДДТК с которыми наблюдается тенденция к увеличению скорости распада, можно расположить в ряд Cu-Fe-Zn, о чем известно из работы [3]. Так с течением времени (более суток) комплексы меди (II) с ДДТК практически полностью теряют свою окраску.

За счет наличия в молекуле ДДТК двух гидрофобных этиленовых фрагментов, комплексные соединения металлов с диэтилдителиокарбаматом малорастворимые в воде. В связи с этим оправдано применение поверхностно-активных веществ, что и было использовано в работе.

В систему также вводилось фиксированное количество буферного раствора с $\text{pH}=9,18$ для стабилизации ДДТК и его комплексов с ионами меди (II) и лимитирования процесса образования гидроксидных комплексов меди (II) и протонирования ДДТК.

Исследовано равновесный состав комплексов Cu^{2+} с ДДТК. Решение этой задачи реализовывалось по методу молярных отношений (метода «насыщения»). Для построения графика приготовили серию растворов с постоянной концентрацией ионов меди и возрастающей концентрацией лиганда (ДДТК) в стехиометрическом соотношении по отношению к катионам в пределах $C_R/C_M = 1 \div 20$. Измерение светопоглощения A проводили при длине волны, соответствующей максимуму на спектре поглощения – $\lambda = 450$ нм. По данным построили график зависимости $A - C_R/C_M$.

Таким образом, установлено, что комплексные соединения ионов Cu^{2+} с ДДТК образуются в соотношении 1:2, т.е. равновесный состав комплекса $\text{Cu}(\text{ДДТК})_2$.

Планируется продолжение исследований комплексных соединений ДДТК с различными ионами металлов для установления состава и характера поведения с последующим рассмотрением возможности титрования другим лигандом индивидуальных катионов металлов, а также совместного титрования комплексов нескольких металлов с ДДТК в одной системе.

[1] Бырько В.М. Дитиокарбаматы. Аналитические реагенты / В.М. Бырько. – М.: Наука, 1984. – 342 с.

[2] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – изд. 4-е, перераб., доп. – М.: Химия, 1971. – 452 с.

[3] Терентьев Р.А. О возможности применения диэтилдитиокарбамата натрия в качестве потенциометрического реагента / Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, Е.Г. Ильина, А.Е. Пасека, И.Ю. Полякова, К.В. Шапоренко. – Известия Алтайского государственного университета № 3-2(71). – 2011. – с. 163-167.

ВОСХОДЯЩЕЕ ЭЛЮИРОВАНИЕ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ И СУБМИЦЕЛЛЯРНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Баштинский С. А., Ренкевич А. Ю., Куликов А. Ю.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
bashtik1992@bk.ru

С того момента, когда в работах Н.А. Измайлова и М.С. Шрайбер впервые был описан принцип разделения веществ в тонком слое сорбента, тонкослойная хроматография (ТСХ) стала рутинным методом разделения и идентификации веществ. Развитие ТСХ связано с использованием новых подвижных и стационарных фаз и новых способов обработки сигнала, переводящих ТСХ на уровень количественного метода анализа.

В настоящее время развивается метод мицеллярной и субмицеллярной тонкослойной хроматографии. Развитие любого метода химического анализа неразрывно связано с более глубоким пониманием его физико-химических основ. Это позволяет направленно подбирать оптимальные экспериментальные условия.

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

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

Ранее были получены данные по предсказанию поведения подвижных фаз в мицеллярной тонкослойной хроматографии [1;2].

Характерной особенностью субмицеллярной ТСХ является отсутствие или разрушение мицелл в составе подвижной фазы. Разрушение мицелл происходит из-за больших добавок органического модификатора. Поэтому применение уже сформировавшихся закономерностей является некорректным по отношению к субмицеллярной ТСХ.

Основной задачей данной работы было получить экспериментальные данные о физико – химических свойствах элюэтов которые используются в субмицеллярной ТСХ.

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 метанола, этанола и изопропанола (от 35 % до 50% по объему). Также было исследовано влияние свойств подвижных фаз на хроматографическое поведение азорубина,

куркумина и бриллиантового голубого в восходящем режиме тонкослойной хроматографии.

По данным работы было показано, что добавки органического модификатора приводит к увеличению кинематической вязкости, уменьшению плотности подвижных фаз со всеми спиртами. Время элюирования изменяется аналогично кинематической вязкости, за исключением подвижных фаз с добавками изопропанола: данное явление обусловлено переходом мицеллярной фазы в субмицеллярную фазу в определенной области объемных долей, что не наблюдается в случае с этанолом.

[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.

[2] А. Ю. Ренкевич, А. П. Бойченко, Л. П. Логинова, А. Ю. Куликов: Восходящее элюирование в мицеллярной тонкослойной хроматографии на нормально-фазовых сорбентах: скорость движения подвижной фазы/ *Вісник Харківського національного університету*. 2012. № 1026. Хімія. Вип. 21 (44).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЛАБЫХ КИСЛОТ В ИХ СМЕСИ ОПТИМИЗАЦИЕЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Бунина З. Ю., Рубцов В. И.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

bunina_zinaida@mail.ru

В современной лабораторной практике метод титрования широко используется для определения концентраций реагентов. Расчет концентраций проводится по установленной каким-либо способом в ходе эксперимента точке эквивалентности. Существенным преимуществом по сравнению с другими методами обладает потенциометрическое титрование, которое позволяет точнее локализовать точку эквивалентности вследствие возможности отслеживания зависимости потенциала индикаторного электрода по мере добавления титранта. Для раздельного титрования компонентов обязательным является смещение одного из сопряженных равновесий таким образом, чтобы в реакции титрования участвовал только один из компонентов смеси до полного его взаимодействия с титрантом. Это обеспечивается различием констант диссоциации кислот не менее чем в 10^4 раз, что приводит к разделению скачков титрования, установлению точек эквивалентности и возможности расчета концентраций компонентов.

В настоящей работе исследована возможность определения концентраций слабых кислот, близких по силе, в их смеси, для которых трудно подобрать дифференцирующий растворитель, например, смеси кислот карбонового ряда. В основу количественного определения концентраций кислот положено смещение равновесия диссоциации одной из кислот за счет добавки сильного электролита – соли этой кислоты и применения потенциометрического метода отслеживания изменения активности ионов водорода вследствие солевой добавки. Для исследования поставленной проблемы создана программная оболочка на базе электронных таблиц Microsoft Excel, позволяющая моделировать процесс титрования двух одноосновных кислот различной силы, задаваемой в виде констант K_1 и K_2 , в самых широких пределах. Используются классические подходы для описания равновесий в системе в присутствии солей с одноименными анионами (с учетом коэффициентов активности) и решения уравнений высоких степеней традиционными методами (простой итерации, методом Ньютона, методом решения системы нелинейных уравнений по Ньютону). Оптимизация параметров системы производилась минимизацией остаточной суммы квадратов. Использование всей кривой титрования, включая область скачка, потребовало введения весовой функции в связи со статистической неоднородностью результатов в области точки эквивалентности.

Результаты математического моделирования титрования эквимольной смеси слабых кислот равной силы ($pK_1=pK_2=5$, $c_1^0=c_2^0=0,100$ моль/л) в гальваническом элементе с переносом представлены на рисунке. По оси

абсцисс отложен объём титранта ($c_{\text{NaOH}}=0,200$ моль/л), по оси ординат – расчетные значения ЭДС.

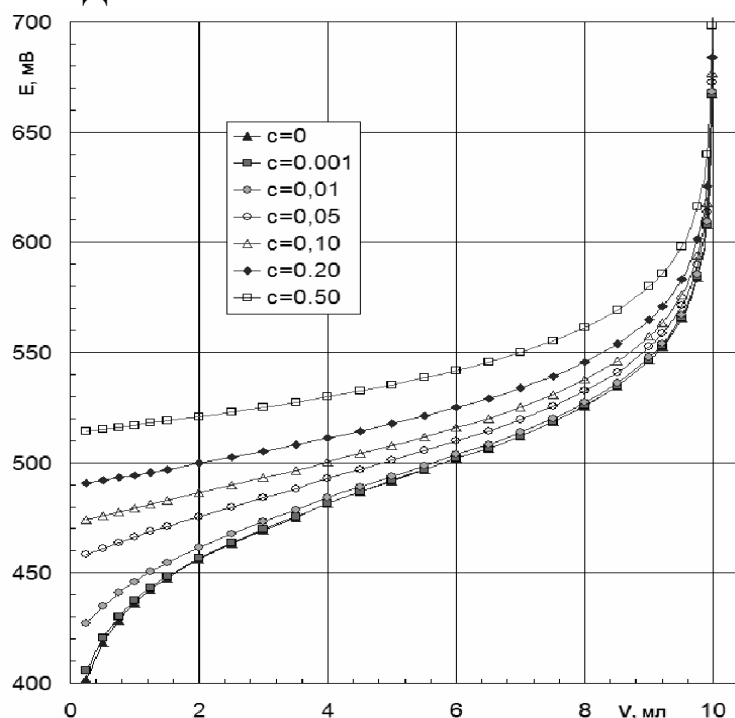


Рис. 1. Фрагмент кривой титрования до точки эквивалентности смеси кислот и смеси кислот с добавкой соли одной из кислот

Добавка соли не изменяет области скачка, но существенно меняет вид кривой титрования. Максимальные отклонения – наиболее информативная область для расчета – приходится на начало кривой титрования, при приближении к точке эквивалентности различия нивелируются. Это дает возможность исключить эти измерения из расчета, так как значения ЭДС в окрестности скачка характеризуются наибольшей чувствительностью функции отклика от объема титранта и, следовательно, минимальная неточность отсчета объема титранта приводит к существенным погрешностям. Добавка соли той же концентрации другой кислоты при сохранении постоянными остальных параметров дает совершенно идентичные кривые. Только расчетным путем, учитывая различные начальные условия, обеспечивается эффективная оптимизация параметров модели, в качестве которых выступают концентрации кислот в смеси. Наиболее успешно определение концентраций кислот осуществляется при совместной оптимизации кривых титрования полученных для различных начальных условий – добавок солей как одной, так и другой кислоты.

В результате анализа модельных расчетов отработана методика проведения эксперимента и оптимизации параметров математической модели титрования. Проведены титрования смесей ряда слабых кислот в цепях с переносом с использованием в качестве индикаторного хингидронного и стеклянного электродов. При организации качественной защиты и стандартизации используемых растворов щелочи получены результаты, характеризующиеся аналитической точностью определения концентраций слабых кислот в их смеси.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЕЧЕБНЫХ ГЛИН

Буряченко С. В., Бурлака М. М., Грицаенко С. В., Жуковина А. В.,

Корнус И. В., Лонгус К. С., Лонгус Н. И., Пуляев С. А.,

Набока И. Е., Рыбалко С. В., Мельник В. В.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

MelnikViktor@rambler.ru

Глина, как природное соединение – универсальна: антитоксичность, богатое минеральное содержание, сорбционные свойства, сами по себе, предполагают ее более широкое применение. Для успешного использования глин при лечении различных заболеваний необходимо всесторонне изучить их минеральный состав, и в связи с этим нами были разработаны и аттестованы методики определения микроэлементного состава глин. 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 спектроскопии.

Приведены результаты исследования ионного состава лечебных глин, залежи которых находятся в с. Лужок (50° 3' 41" N, 36° 10' 3" E) Дергачевского района Харьковской области (Украина). Одной из задач данной работы является создание методической базы для рентгенофлуоресцентного определения ионного состава глин. Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

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

- рекомендованы способы получения излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа глиняных вытяжек, которые обеспечивают необходимую воспроизводимость результатов анализа;

- решена задача получения адекватных градуировочных образцов для анализа глины;

- оценены метрологические характеристики методик.

В связи с вышеизложенным, мы предлагаем:

1 разработанные методики рекомендовать для применения атомно-абсорбционной и рентгеновской спектроскопии для исследования состава лечебных глин;

2 создание стандартного образца глин. Исследования абсорбционных свойств глин;

3 использовать результаты абсорбционных свойств глины для очистки промышленных выбросов от соединений (Cr (VI), Pb, Co, Ni, Cu, Mn), очистки стоков свиноксепсов, хозяйств крупного рогатого скота и атмосферного воздуха;

4 возможность использования «отработанных» глин для производства строительных материалов (кирпичей) и в качестве удобрений;

5 исследование глин для возможностей применения при очистке окружающей природной среды в экстремальных ситуациях (химическое и биологическое влияние);

6 создание фармакологических препаратов для внутреннего и внешнего применения с регулируемым содержанием по микроэлементам и активному кислороду.

В докладе представлены результаты многоплановых исследований и выводы, полученные на их основе.

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОВАЛЕНТНО И НЕКОВАЛЕНТНО ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ (ТИА)КАЛИКСАРЕНОВ

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

Проблема загрязнения окружающей среды радионуклидами обусловлена постоянным ростом техногенного загрязнения природных объектов изотопами ^{241}Pu и продуктами его радиоактивного распада, самым опасным и распространенным из которых является ^{241}Am . Учитывая большой период полураспада ^{241}Am и его высокую подвижность в верхних слоях почвы, вероятность попадания этого актиноида в водоемы и в живые организмы является очень высокой.

На начальных этапах исследование эффективности извлечения ионов Am(III) в большинстве лабораторий проводят на модельных растворах, содержащих ионы Eu(III) , проявляющих аналогичные химические свойства.

Существенные усилия исследователей уже продолжительное время направлены на разработку эффективных технологий переработки жидких радиоактивных отходов, позволяющих значительно повысить экологическую безопасность и эффективность ядерного топливного цикла. Одним из путей совершенствования методов извлечения изотопов из радиоактивных отходов и загрязненных природных вод является переход от моно- и бидентатных к структурно-жестким полифункциональным макроциклическим экстрагентам, к которым относятся и каликс[*n*]арены.

Комбинирование атомов серы в макроцикле, а также фосфиноксидных или фосфорильных групп на верхнем ободе каликсаренов и закрепление этих макромолекул на поверхности различных твердых носителей позволит получить эффективные и селективные материалы для извлечения радионуклидов как из продуктов отработанного ядерного топлива, так и из природных поверхностных и грунтовых вод. Применение селективных сорбентов для выделения радионуклидов из растворов дает возможность извлекать радионуклиды в одну стадию, обрабатывать растворы с большим содержанием солей, уменьшить количество используемых органических растворителей и значительно упростить саму технологию извлечения.

Данная работа посвящена изучению и сравнению сорбционных свойств материалов с ковалентно закрепленным (рис.1) и импрегнированными (рис.2) на поверхности полистирола (смола Меррифилда) тиакаликсаренами.

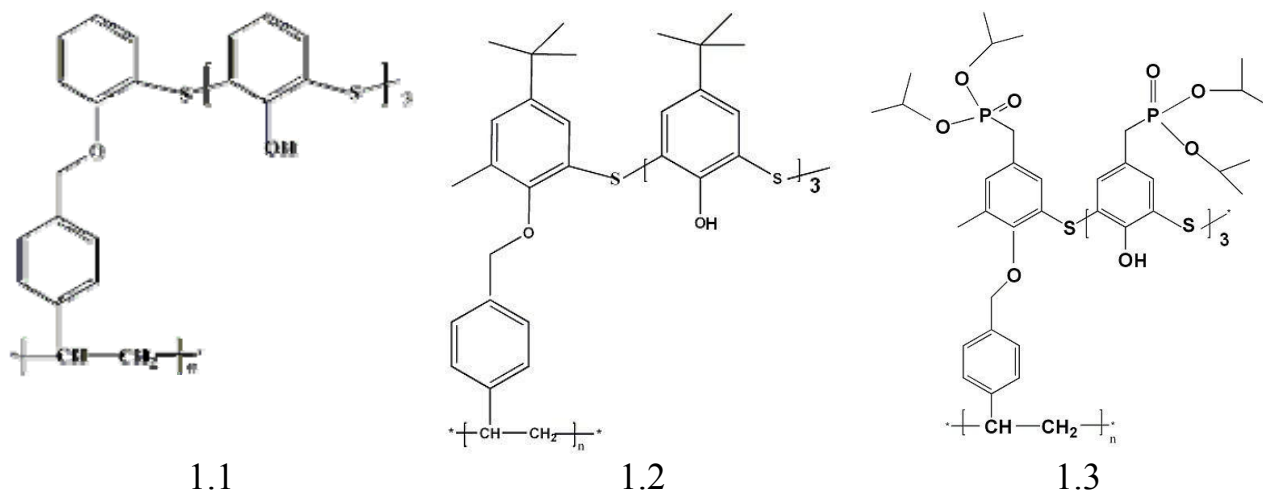


Рис. 1 Материалы с ковалентно закрепленными на поверхности полистирола тиакаликсаренами

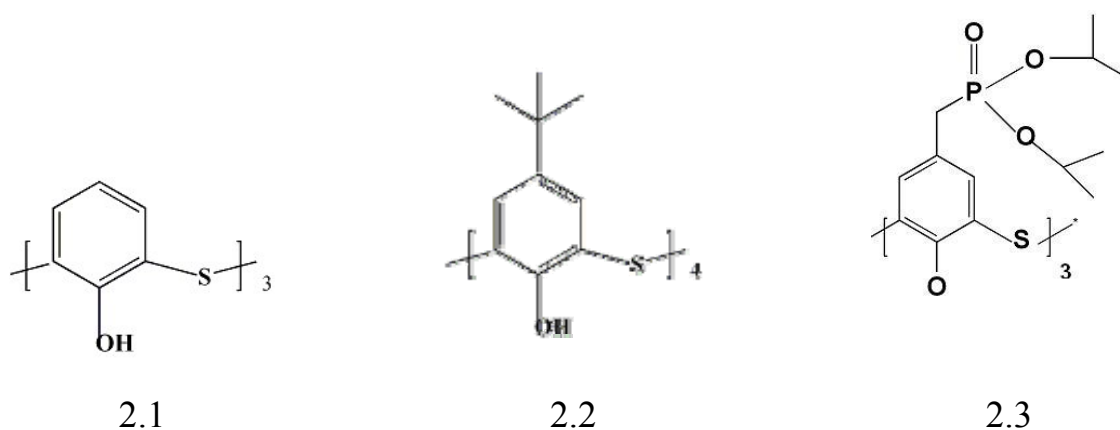


Рис. 2 Тиакаликсарены, используемые в качестве импрегнатов

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 99 % для модельных растворов и 96 % для природных поверхностных вод. Показано, что изотермы сорбции описываются уравнением Ленгмюра; сорбция является локализованной и проходит на активных равноценных центрах.

Установлено, что значение величины емкости адсорбционного монослоя исследуемых материалов составляет 20-50 мг/г в зависимости от модификатора. Показано, что катионы и анионы, присутствующие в природных водах, не влияют на извлечение ионов Eu(III) .

РЕАКЦИИ МЕЖЛИГАНДНОГО ОБМЕНА ХЕЛАТОВ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ НА 8-ГИДРОКСИХИНОЛИН В ВОДНО-МИЦЕЛЯРНОЕ СРЕДЕ

Витт Ю. И., Калининко О. С., Дрозд А. В.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

ok150388@mail.ru

В практике спектрофотометрических исследований особый интерес представляет одновременное определение концентрации комплексов металлов, спектры которых перекрываются. Одними из таких систем являются комплексы ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН). Выбор этого лиганда обусловлен его способностью образовывать устойчивые комплексы с высокими константами образования и высокой чувствительности, что позволяет определять содержание металлов на уровне концентрации порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л. Определение образования комплексов проводят в водно-мицелярной среде на основе поверхностно-активного вещества смешанного типа додецил-ди(оксиэтилен)сульфата натрия.

Обмен лигандами в комплексах металлов можно использовать для существенного повышения эффективности фотометрических определений сложных систем. Однако для этого необходимо знать конкурентное поведение лигандов, в частности обмен хромогенных лигандов на слабохромогенные и наоборот.

Основной подход, который используется в работе, состоит в замене окрашенного комплекса на непоглощающий в исследуемой спектральной области.

В работе получены зависимости выхода комплексов с ПАН от избытка реагента. Показана возможность определения иона Mn^{2+} . Приведены экспериментальные данные о возможности микротитриметрического определения ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} , и смеси ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} при использовании раствора 8-гидроксихинолина как титранта. В смеси ионов металлов первоначально титруется ион Mn^{2+} .

Концентрации ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} рассчитывали путем решения системы уравнений вида:

$$\Delta E * C = \Delta A,$$

где: ΔE – разность между МКП смешанолигандного (оксинат-панатного) комплекса и МКП комплексов металлов с ПАН; ΔA – разность между светопоглощениями комплексов до начала титрования и измеренного светопоглощения в процессе титрования; C – концентрация ионов металлов в процессе титрования.

В измеренные светопоглощения вводили поправку на объем титранта и подвергали значения сплайн-аппроксимации. Затем восстанавливали кривую титрования при всех измеренных длин волн с постоянным шагом.

ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Давыдова Р. Н., Лецев С. М.

Белорусский государственный университет

Davydava@bsu.by

Растительные масла являются сложным объектом в аналитической химии как на стадии пробоподготовки, так и на стадии анализа. В пищевой промышленности наиболее ценными считаются масла с высоким содержанием триглицеридов, имеющих в своем составе высоконенасыщенных жирные кислоты. В рамках инкрементного подхода в изучении строения жидкостей были подобраны растворители, способные селективно выделять и концентрировать высоконепредельные триглицериды из сложных природных объектов – растительных масел.

Была изучена растворимость различных растительных масел (подсолнечное, оливковое, льняное) в индивидуальных полярных органических растворителях (ацетонитрил, этанол), растворимость льняного масла в смесях ацетонитрил/ацетон, ацетонитрил/метанол, ацетонитрил/метилен хлористый и ацетонитрил/хлороформ а так же зависимость растворимости льняного масла от температуры экстракционной смеси. Так же была изучена растворимость данного масла при ступенчатой экстракции ацетонитрилом.

Для изучения концентрирования триглицеридов, содержащих в своем составе наиболее непредельные жирные кислоты, были измерены йодные числа полученных экстрактов масла для различных индивидуальных полярных органических растворителей (ацетонитрил, этанол) при различных температурах, а так же их смесей (ацетонитрил/ацетон, ацетонитрил/метанол, ацетонитрил/метилен хлористый и ацетонитрил/хлороформ).

Обнаружено, что растворимость масле в этаноле и ацетонитриле увеличивается в ряду оливковое > подсолнечное > льняное, что коррелирует с процентным содержанием непредельных жирных кислот в составе триглицеридов данных масел. При увеличении процентного содержания ацетона, метилена хлористого и хлороформа в их смеси с ацетонитрилом наблюдается значительный рост растворимости льняного масла в данных экстракционных системах. С увеличением температуры экстракционной смеси (от 20С до 60С) наблюдается увеличение растворимости льняного масла в ацетонитриле. При ступенчатой экстракции масла ацетонитрилом наблюдается падение растворимости от первой экстракции к пятой.

Для экстракта, полученного обработкой льняного масла ацетонитрилом, обнаружено увеличение йодного числа на 20-25% по отношению йодному числу для льняного масла. Повышение температуры и добавление к

ацетонитрилу ацетона ведёт к снижению данного показателя по отношению к 20С экстракту чистым ацетонитрилом. Так же установлено, при внесении 10-15% метилена хлористого и хлороформа йодное увеличивается на 15-20% по отношению к льняному маслу, дальнейшее увеличение содержания метилена хлористого и хлороформа в ацетонитриле ведёт к снижению полученного показателя. Для системы метанол/ацетонитрил (50:50) увеличения растворимости льняного масла и йодного числа экстракта не наблюдается.

Полученные данные свидетельствуют о возможности концентрирования и выделения триглицеридов, имеющих в своем составе наиболее непредельные жирные методом жидкостно-жидкостной экстракции.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗАМИНА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Дегтярёва М. Н.¹, Варченко В. В.², Беликов К. Н.^{1,2}

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

maria-masha.degtyareva@yandex.ru

Глюкозамин – один из аминсахаров, который широко применяется в пищевой промышленности, в медицине, косметологии и фармацевтике, как лекарственное противовоспалительное средство, в качестве биологически активной добавки.

Известно, что сахара могут окисляться на электродах из различных металлов (платина, золото, серебро, медь, никель, родий и др.) и оксидов металлов. Это дает возможность проводить их вольтамперометрическое определение, кроме того, такие электроды представляют интерес в качестве электрохимических детекторов в хроматографии и капиллярном электрофорезе.

В данной работе для изучения окислительно-восстановительных свойств глюкозамина мы использовали циклическую вольтамперометрию, которая позволяет получать ценную информацию о происходящих электрохимических процессах, их кинетике.

В качестве рабочего электрода использовались металлические электроды, а именно платиновый, серебряный и золотой. Для золотого и серебряного электродов при анодной развертке наблюдается появление двух пиков при потенциалах $-0,59; 0,06$ и $-0,35; 0,24$ В, соответственно (при скорости развертки потенциала 10 мВ/с). Для платинового электрода наблюдается лишь монотонное уменьшение высот пиков фонового электролита при увеличении концентрации глюкозамина.

Для золотого электрода исследовано влияние концентрации фонового электролита (гидроксида натрия) на отклик электрода: при повышении концентрации, значение потенциала пиков смещается к менее положительным значениям, а сила тока возрастает, что свидетельствует об участии гидроксид-ионов в электрохимических превращениях глюкозамина.

Изучено влияние скорости развертки потенциала на высоту максимумов пиков глюкозамина и их положение. С использованием критерия Семерано установлено, что лимитирующей стадией проходящих процессов в основном является диффузия, и только для серебряного электрода вклад дают также кинетические процессы.

Для серебряного и золотого электродов получены линейные зависимости высоты первого пика от концентрации глюкозамина; установлено, что золотой электрод среди исследованных обладает наибольшей чувствительностью.

САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОН АЛЛИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНА КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ Ru(III), Rh(III) и Pd(II)

*Жолоб О. А.¹, Орысык С. И.¹, Пехньо В. И.¹, Орысык В. В.²,
Зборовский Ю. Л.², Вовк М. В.²*

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

²Институт органической химии НАН Украины

obolentseva@online.ua

Салицилиденгидразон аллилтиосемикарбазона (H₃L) C₆H₄(OH)CHNHNH(CS)NHCH₂CHCH₂ обладает высокой комплексообразующей способностью к ионам металлов, образуя интенсивно окрашенные комплексные соединения с ограниченным числом ионов переходных металлов. Он характеризуется хорошей избирательностью к платиновым металлам и устойчивостью в кислых и слабощелочных средах, что позволяет использовать его в качестве реагента для разработки экстракционно-фотометрического метода разделения и определения микроколичеств платиновых металлов при их совместном присутствии. В кислых средах при pH ≤ 4.5 доминирует молекулярная (тионная) форма гидразона, а при pH ≥ 4.5 происходит его переход в тиольную таутомерную форму, вследствие чего в растворах содержатся в основном анионные формы H₂L⁻, HL²⁻, L³⁻ реагента. В этих условиях образуются анионные комплексы платиновых металлов по схеме: PdCl₂ + HL²⁻ → [Pd(HL)Cl]⁻ или Rh/RuCl₃ + 2HL²⁻ → [M(HL)₂]⁻. Введение в систему третьего компонента – основного красителя астрафлоксина способствует повышению чувствительности реакции ($\epsilon = (0.75 - 0.88) \cdot 10^5$) и обуславливает образование ионных ассоциатов [Pd(HL)Cl]⁻АФ⁺ или [M(HL)₂]⁻АФ⁺, способных к экстрагированию полярными и неполярными растворителями. Селективность экстракции достигается выбором оптимальных значений pH среды (рис. 1а) и зависит от скорости взаимодействия исходных компонентов (рис. 1б).

На основе проведенных исследований разработан метод селективной экстракции Ru³⁺, Rh³⁺ и Pd²⁺ из модельных растворов, содержащих смеси указанных металлов [1].

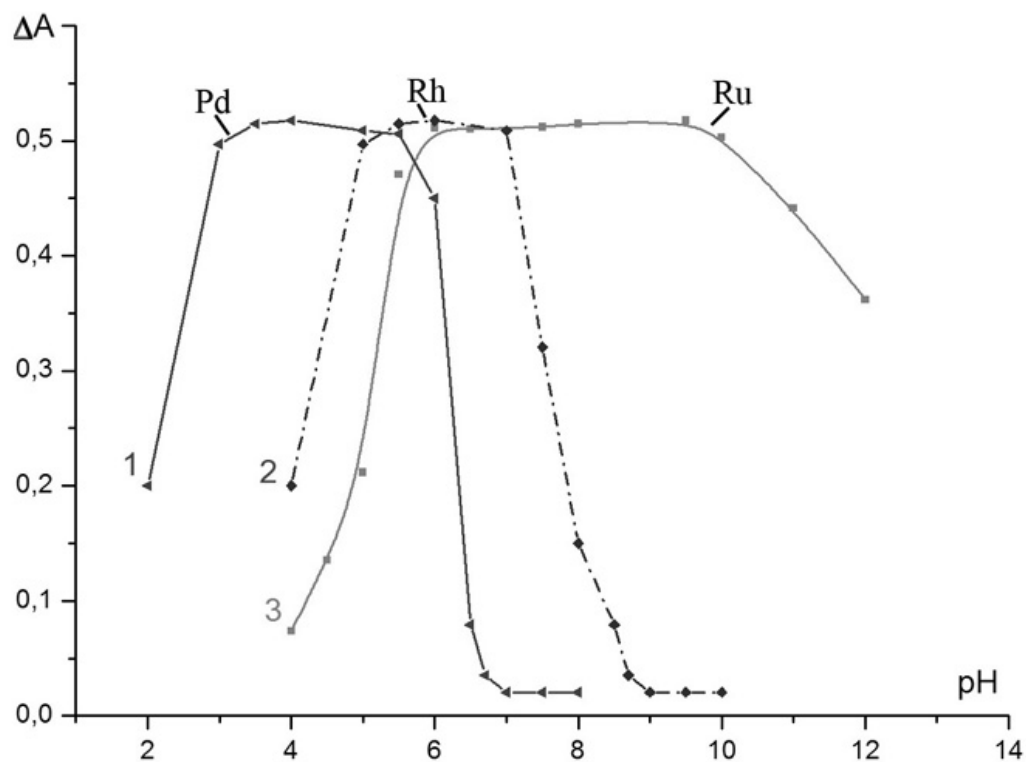


Рис. 1а Зависимость оптической плотности ионных ассоциатов от рН среды: $C_L=4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $C_{\text{АФ}}=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_M=2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $l=0.3 \text{ см}$; $\lambda=540 \text{ нм}$

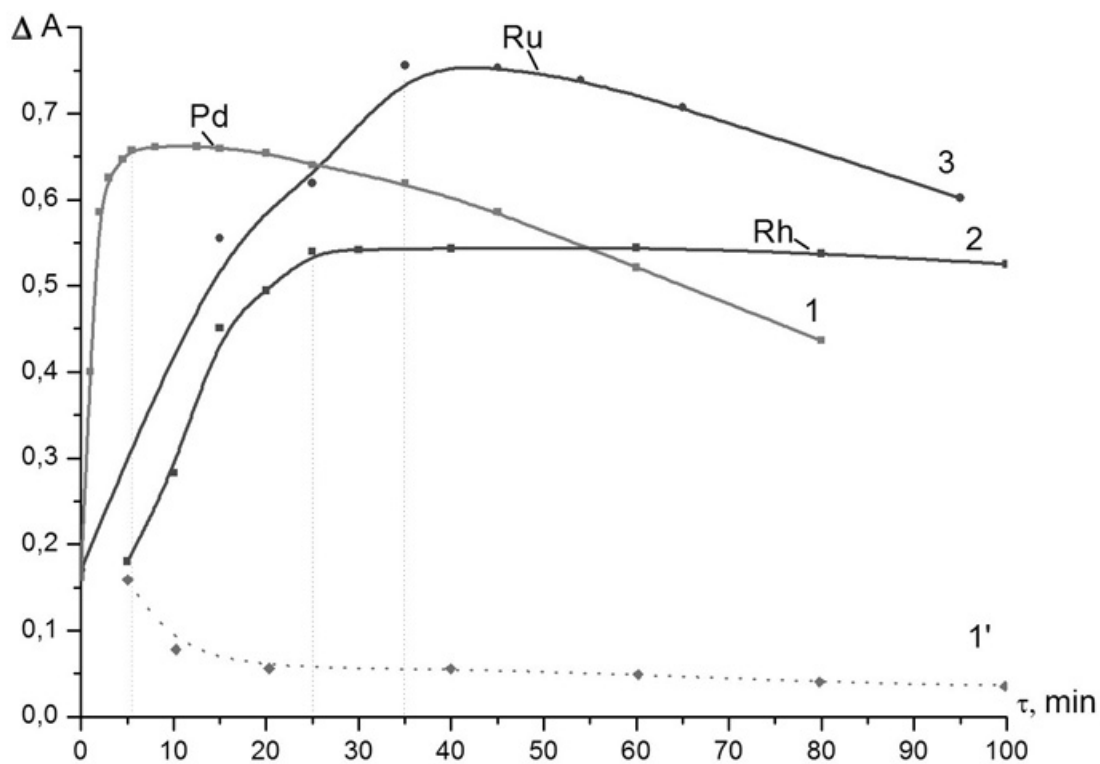


Рис. 1б. Кинетические кривые образования ионных ассоциатов Ru, Rh, Pd: $C_L=4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $C_{\text{АФ}}=6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_M=2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $l=0.3 \text{ см}$; $\lambda=540 \text{ нм}$

[1] Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O., Pekhnyo V.I., Orysyk V.V., Zborovskii Yu.L., Vovk M.V. // Polyhedron 51 (2013) 211–221.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ 1-НАФТІЛОЦТОВОЇ ТА 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТ

Журба К. С.¹, Кормош Ж. О.¹, Базель Я. Р.^{2,3}

¹ Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки

² Ужгородський національний університет

³ Університет П.Шафарика, Кошице, Словаччина

katya_babats@mail.ru

2,4-дихлорфеноксиоцтова кислота (2,4-Д) широко використовується в сільському господарстві для боротьби зі шкідниками. Є одним з найпопулярнішим пестицидом у всьому світі. Вона є досить токсичною, тому визначення її мікрокількостей є актуальним питанням. 1 – нафтілоцтова кислота (НОК) належить до фізіологічно-активних речовин фуксинової природи. Використовується в якості регулятора росту рослин. При вивченні природи НОК було виявлено, що під час її розкладу утворюються 1-метилнафталін, нафтойна-1 кислота та продукти окислення цих сполук, в тому числі фталева кислота, тому контроль вмісту та розробка методики визначення 1-нафтілоцтОВОЇ кислоти є актуальним.

Відомо методики визначення 2,4-Д та НОК такі як хроматографічні, фотометричні та інші. Однак, всі вони потребують непростої пробопідготовки, зокрема, дериватизації. Пряма потенціометрія – це простий, дешевий та швидкий у виконанні метод.

Як електродоактивні речовини (ЕАР) для виготовлення мембранних сенсорів використовували іонні асоціати 2,4-Д та НОК з метиловим фіолетовим (МФ). Виготовляли електроди на основі полівінілхлориду та пластифікаторів: дибутилфталату (ДБФ), дибутилсебацінату (ДБС), динонілфталату (ДНФ), диоктилфталату (ДОФ) та трикрезидфосфату (ТКФ). Як розчинник використовували тетрагідрофуран (ТГФ).

Було оптимізовано склад мембран. Досліджено вплив вмісту ЕАР та природи та вмісту пластифікатора на електродні характеристики. Найкращими характеристиками володіють мембрани, до складу яких входить 3 % ЕАР та 75 % ДБФ та ТКФ для 2,4-Д та НОК відповідно. Так, 2,4-Д- та НОК-чутливі електроди працюють в межах $3 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л та $1 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л з крутизною лінійної функції 46 ± 1 та 57 ± 1 мВ/рС, межі визначення становлять $1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л та $8,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л відповідно. Потенціал має стабільне значення при рН 5 – 10 для НОК та 7 – 9 для 2,4-Д. Виготовлені електроди є селективними до ряду сторонніх іонів: $S_2O_3^-$, Cl^- , F^- , 4-хлорфеноксиоцтова кислота, $V_4O_7^-$, Br^- , бензоат-іонів. Заважають визначенню I^- , SCN^- , саліцилати, пікрати, перхлорати.

Розроблені та апробовані методики потенціометричного визначення 2,4-Д та НОК у модельних розчинах та торгових препаратах.

РАЗДЕЛЬНОЕ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ИХ СМЕСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАГЕНТНОЙ ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГИ

*Шевченко В. Н.¹, Загrevский П. М.¹, Пастушкина И. О.¹,
Решетняк Е. А.¹, Островская В. М.²*

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва

pyrocatechol@i.ua

Разработка методов анализа, позволяющих не только определять суммарное содержание нескольких аналитов, но и получать информацию о концентрации каждого из аналитов в исследуемой пробе, является одной из важнейших задач современной аналитической химии. Повысить селективность аналитических определений с использованием групповых реагентов позволяют приемы многоволновой спектрофотометрии, хемометрические методы. Двухкомпонентный анализ неразделенных смесей можно проводить с использованием твердофазных реагентов и цветOMETрических измерений [1]. Такой подход применили в данной работе.

Объектом для изучения была выбрана индикаторная бумага на основе 1(5)-(2-карбоксиметоксифенил)-5(1)-[6-метил-5-этил-2-(4-этил-3,5-дипропил-1H-пиразол-1-ил)-пиримидин-4-ил]-формазаил-6-целлюлозы. Реагентная индикаторная бумага (РИБ) предназначена для обнаружения и определения в водах суммарного содержания переходных металлов Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Mn(II) и Fe(III). ЦветOMETрические характеристики окрашенных бумаг (координаты цвета A и B, светлоту L, насыщенность S) вычисляли методом избранных ординат на основании измеренных значений диффузного отражения образцов РИБ на спектрофотометре СФ-2000 относительно образца белой плотной бумаги в интервале длин волн 400-700 нм.

Возможность раздельного определения двух металлов в смеси оценивали на основании фактора разделения сигналов α — разности арктангенсов углов наклона линейных зависимостей координат цвета B от A при разных концентрациях металла в растворе:

$$\alpha = |\arctg k_{M1} - \arctg k_{M2}|, \quad \text{если} \quad |\arctg k_{M1} - \arctg k_{M2}| < 90^\circ$$

$$\alpha = 180^\circ - |\arctg k_{M1} - \arctg k_{M2}|, \quad \text{если} \quad |\arctg k_{M1} - \arctg k_{M2}| \geq 90^\circ,$$

где k_{M1} и k_{M2} — тангенсы углов наклона в уравнениях изменения координат цвета. Раздельное определение двух металлов возможно, если $\alpha \geq 25$ [1].

На основании зависимостей координат цвета B от A, полученных для исследуемой РИБ, был сделан следующий вывод: с помощью индикаторной бумаги можно определять попарно только Mn(II)–Ni(II) и Mn(II)–Zn(II). На примере модельных растворов смеси металлов проанализировали возможность двухкомпонентного анализа с использованием РИБ. Получили окрашенные образцы РИБ, измерили диффузное отражение бумаг, вычислили цветное

различие по светлоте (ΔL) и насыщенности (ΔS) и составили систему уравнений на основании правила векторного сложения:

$$\Delta L_{\Sigma}^2 = (a_{11} + b_{11}c_{M1})^2 + (a_{12} + b_{12}c_{M2})^2,$$
$$\Delta S_{\Sigma}^2 = (a_{21} + b_{21}c_{M1})^2 + (a_{22} + b_{22}c_{M2})^2,$$

где c_{M1} , c_{M2} — искомые концентрации ионов металлов M_1 и M_2 ; a_{11} , b_{11} , a_{12} , b_{12} , a_{21} , b_{21} , a_{22} , b_{22} — параметры градуировочных зависимостей цветового различия по светлоте (ΔL) и насыщенности (ΔS) от концентрации ионов металлов.

Систему уравнений 4-го порядка, имеющую в общем случае четыре пары корней, решали с использованием программы wxMaxima 0.8.7. Только для одной из девяти модельных смесей различие введенных и найденных концентраций двух металлов не превысило погрешность эксперимента, для пяти смесей погрешность сравниваемых значений «введено-найденно» колебалась от 10% до 100%, для трех смесей были получены только отрицательные или комплексные корни. К подобным результатам мы пришли в работе [2] при использовании другой индикаторной бумаги.

В случае проведения двухкомпонентного анализа в реальных условиях, с одной стороны, необходимо предусмотреть устранение мешающего влияния других металлов, с другой стороны, может возникнуть проблема выбора решения системы уравнений, что является значительным ограничением данного метода.

Для анализа были предоставлены две пробы воды, отобранные из скважин на территории Криворожской ТЭС. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой сотрудниками отдела аналитической химии функциональных материалов и объектов окружающей среды имени А.Б. Бланка, НТК «Институт монокристаллов», было установлено, что из перечня интересующих металлов в пробах воды содержатся Mn, Ni и Zn. Сходимость результатов, полученных двумя методами, оказалась неудовлетворительной.

Таким образом, метод отдельного цветометрического определения двух металлов в их смеси с использованием реагентных индикаторных бумаг не является универсальным.

[1] Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. – 2001. Т. 70, № 5. – С.

[2] Nikitina N, Reshetnyak E, Shevchenko V, Zhitnyakovskaya Y. Application of Colorimetry as an Analytical Tool // Studia UBB Chemia. – 2011. Issue 56 (4). – P. 265-282.

ІОН-СЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД ІЗ ПЛІВКОВОЮ МЕМБРАНОЮ НА ОСНОВІ ТЕТРАФЕНІЛБОРАТУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДИФЕНІЛ-N,N',N''-ТРИФЕНІЛГУАНІДИНІЮ

Зубеня Н. В., Кормош Ж. О., Базель Я. Р., Корольчук С. І.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

Nati_26@ukr.net

Серед хімічних сенсорів із електрохімічним сигналом найбільшого поширення отримали потенціометричні сенсори – іон селективні електроди (ІСЕ) [1]. В даній роботі описані ІСЕ для визначення похідних гуанідинію.

Багато сполук гуанідинію зацікавили науковців через біологічні та терапевтичні властивості деяких диарилгуанідинів, які, як виявилось, являються активними антагоністами σ -рецепторів. Сполуки трифенілгуанідинію потенційно важливі через своє застосування в оптиці [2].

Головною частиною будь-якого ІСЕ є мембрана. Такі мембрани представляють собою плівки із полівінілхлориду (ПВХ) або інших полімерів. Перед нами постало завдання розробити ІСЕ чутливий до дифенілгуанідинію та трифенілгуанідинію. Для цього як протиіон використовували тетрафенілборат (ТФБ) натрію. Для обох систем найкращими властивостями щодо крутизни, лінійності та межі виявлення володів диетилфталат (ДЕФ). Розчинником ПВХ слугував тетрагідрофуран (ТГФ). Дослідження проводилося при рН водного розчину 4,0. Для трифенілгуанідинію та дифенілгуанідинію значення крутизни електродної функції становило 57 ± 1 мВ/рС та 63 ± 1 мВ/рС; межа виявлення $4,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л та $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, відповідно. Визначали також вплив сторонніх іонів на роботу сенсора. На основі отриманих даних побудували таблицю із коефіцієнтами селективності для даних сенсорів.

Іони	ТФГ	ДЕФ	ТГФ	ДЕФ	ТГФ	ДЕФ	ТГФ	ДЕФ	ТГФ	ДЕФ	ТГФ	ДЕФ	ТГФ	ДЕФ	ТГФ	ДЕФ	ТГФ	ДЕФ
ICE																		
NH ₄ ⁺	3,2	3	2,8	2,2	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
Cu ²⁺	2,8	2,2	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
K ⁺	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
Na ⁺	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
Co ²⁺	□4	3	□4	3	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
Ba ²⁺	3,8	3,1	□4	3,1	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
Ca ²⁺	3,3	2,4	□4	2,4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
Mg ²⁺	2,9	2,7	□4	2,7	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
2,3,5-трифеніл-тетразолій хлористий	0,48	0,46	□4	0,46	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
N-цетилпіридиній хлорид	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
Тетраметиламоній бромід	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
Цетилтриметиламоній бромід	2,4	1,48	□4	1,48	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
Тетрабутиламоній йодистий	1	0,53	□4	0,53	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
Бензилтриметиламоній хлорид	1,1	0,74	□4	0,74	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
Бензалконій хлорид	□4	3,7	□4	3,7	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4
Дифенілгуанідин/Трифенілгуанідин	3,1	0,5	□4	0,5	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4	□4

[1] Золотов Ю.А. Химические сенсоры // Журн. Аналит. Хим. 1990. – Т. 45. – Вып. 7. – С.1255 –1258.

[2] P.S. Pereira Silva, C.Cardoso, M. Rasmus Silva, J.A. Paixao, A. Matos Beja, F. Nogueira // J. Molecular Structure. – 2008. – Vol. 888. – P. 92 – 98.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СТЕВІОЗИДУ В КОСМЕТИЧНІЙ ПРОДУКЦІЇ

Кац А. А., Прокоф'єва Ю. Г., Мироняк М. О., Авдієнко Т. М., Ткач В. І.
ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет"
mari_mir@i.ua

На сьогодні листя стевії та його екстракти завдяки своїм властивостям позитивно впливати на різні органи та системи людського організму широко використовуються як біологічно активна добавка та природний замітник цукру для людей з порушенням обміну речовин та хворих на цукровий діабет. Також екстракти стевії використовуються як біологічно активні речовини в косметичній промисловості.

Основними діючими речовинами листя стевії є дитерпенові глікозиди, основним з яких є стевіозид.

Аналіз даних наукової літератури показав, що основними методами визначення кількісного вмісту стевіозиду в екстрактах є хроматографічні. Нами були запропоновані альтернативні методики визначення кількісного вмісту стевіозиду за допомогою електрохімічних методів (амперометричного титрування та прямої потенціометрії з використанням іон-селективних електродів).

Як аналітичний реагент на іон стевіозиду використовували 12-молібдофосфатну гетерополікислоту. Для отримання іонного асоціату з водного екстракту листя стевії попередньо отримували катіонну частинку стевіозиду з сіллю барію, яку потім осаджували з МФК. Властивості іонного асоціату були підтверджені методом УФ- та видимої спектрофотометрії. Методом насичення було визначено співвідношення реагуючих компонентів та визначений склад комплексу.

В результаті була розроблена методика амперометричного титрування стевіозиду в екстрактах листя стевії, що була апробована на промисловій продукції.

Отримані іонні асоціати були використані як електродноактивні речовини для пластифікованих мембранних іон-селективних електродів. Для визначення оптимальних умов проведення аналізу було досліджено вплив різних чинників (якісний та кількісний склад мембран, рН досліджуваного розчину, умови отримання екстракту) на характеристики іон-селективних електродів. На основі отриманих експериментальних даних була розроблена іонометрична методика визначення стевіозиду у промисловій продукції.

Також отримані водні та водно-спиртові екстракти листя стевії були використані для розробки рецептур різних лосьонів для обличчя - спиртового

лосьйону для жирної шкіри, безспиртового тоніку для сухої та чутливої шкіри та кремового лосьйону для різних типів шкіри.

Контроль якості отриманих лосьйонів був проведений за основними показниками для даних косметичних форм, що наведені у відповідних стандартах. Проведена порівняльна характеристика показників розроблених лосьйонів та аналогічної промислової косметичної продукції показала їх відповідність існуючим нормам.

Контроль кількісного вмісту стевіозиду проведений за розробленою іонометричною методикою.

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

Клименко Ю. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

klimenkoyli4ka@yandex.ru

Определение металлов в различных многокомпонентных образцах – важная задача аналитической химии. Методы определения в больших количествах уже известны и изучены. Актуальной остается проблема обнаружения железа в микроколичествах, в образцах сложного химического состава. Атомно-абсорбционный метод определения железа обладает наибольшей селективностью, позволяет с большой точностью определить малую концентрацию железа, в многокомпонентных системах. Пределы обнаружения и погрешность атомно-абсорбционного определения железа зависят от дисперсности, вязкости и поверхностного натяжения раствора. Чтобы улучшить метрологические характеристики применяют водные, водно-органические и неводные среды. Исходя из актуальности темы, целью данной работы явилось - проведение исследования влияния природы и концентрации ПАВ (поверхностно-активные вещества) на увеличение аналитического сигнала при атомно-абсорбционном определении железа.

Применение водных растворов ПАВ сокращает вредное влияние отходов на окружающую среду. Выполнение любого эксперимента и его результаты не должны нести вред окружающей среде. Поэтому в соответствии с правилами Зеленой химии - любое усовершенствование химических процессов и применение менее вредных и токсичных веществ будет положительно влиять на окружающую среду. Таким образом, используя ПАВ для приготовления растворов, мы не только улучшаем метрологические характеристики атомно-абсорбционного определения железа, но и не приносим вреда окружающей среде, что крайне важно. Применение ПАВ увеличивает эффективность распыления раствора, уменьшает вязкость и поверхностное натяжение, размер капель образующегося аэрозоля.

Во время эксперимента были использованы такие ПАВ: Твин-20 (0,5;1;2;4;6*10⁻⁴ моль/л), Бридж-35 (1;3;5;7;9*10⁻⁵ моль/л), Додецилсульфат натрия (2;4;8;10;12*10⁻³ моль/л) и Тритон Х-100 (0,5;1,5;3;5;7*10⁻⁴ моль/л). Градуировочные растворы железа (1;3;5;7;10*10⁻⁴ г/л) были приготовлены путем разбавления исходного раствора железа с концентрацией 0,1 г/моль.

В результате исследования установлено, что Додецилсульфат натрия (8*10⁻³ моль/л) увеличивает аналитический сигнал железа в 1,4 раза.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ ДОНБАССА

Коваленко В. В., Маковский Р. В., Бутузова Л. Ф.
Донецкий национальный технический университет
vtemiashit@mail.ru

Полукоксовый газ, образующийся в процессе термической переработки углей, по составу сходен с природным газом. Однако, в настоящее время в Украине не налажено его промышленное производство и использование.

Имеющиеся в литературе данные по составу полукоксового газа различных углей не передают особенности состава летучих продуктов термической деструкции сернистых углей, каковыми являются угли Донбасса.

Цель работы – оптимизация процесса полукоксования мало-метаморфизованных сернистых углей и оценка возможностей использования полукоксового газа в качестве топлива, сырья для химической промышленности или дополнительного источника для получения сероводорода.

В результате пиролиза ископаемых углей при температуре не выше 550 °С без доступа воздуха образуются следующие продукты: нелетучий остаток (полукокс), смола, вода (влага угля и пирогенетическая вода) и полукоксовый газ. В зависимости от условий нагревания, наряду с первичными процессами термической деструкции, могут происходить вторичные реакции, которые влияют на состав продуктов пиролиза. Чтобы уменьшить эти нежелательные процессы, необходимо четко определить температуру, соответствующую максимальной скорости термического разложения органической массы угля. Оптимальную температуру для получения первичных продуктов полукоксования определяли методом дериватографии (Т_{макс}).

Определение выхода продуктов полукоксования и получение полукоксового газа проводили в реторте Фишера при конечной температуре нагрева 520 °С по ГОСТу 3168-66 (Табл.1) при температуре Т_{макс} = 405 °С для исследуемого угля (Табл. 2).

В качестве объекта исследования использовали низкокачественный уголь марки Д шахты Трудовская, пласта К8 с содержанием серы 5,85%, крупностью < 3 мм.

Для анализа газа использовали установку ВТИ (Всесоюзного теплотехнического института). Определение содержания таких компонентов анализируемого газа, как: С_nН_m, О₂ и СО, суммы кислотных газов проводили путем их избирательного поглощения соответствующими поглотительными растворами. Н₂, С_nН_{2n+2} анализировали путем фракционированного сжигания над окисью меди при разных температурах. При этом процентное содержание компонентов определяли путем замера сокращения объема анализируемой пробы газа при последовательно проводимых операциях поглощения или сжигания.

Из таблицы 1 и 2 следует, что скорость нагрева влияет на степень конверсии органической массы угля в жидкие и газообразные продукты, а также на состав газа.

Таблица 1 – Выход продуктов полукоксования при конечной температуре нагрева 520 °С

№ опыта	Ср. скорость нагрева, °С /мин	Навеска, г	Масса полукоккса		Масса смолы		Объем газа		Масса воды	
			г	%	г	%	л	%	г	%
1	6,5	30	17,8	59,3	3,09	10,3	5,2	17,8	3,8	12,6

Таблица 2 – Выход продуктов полукоксования при конечной температуре нагрева $T_{\text{мак}}=405$ °С

№ опыта	Ср. скорость нагрева, °С /мин	Навеска, г	Масса полукоккса		Масса смолы		Объем газа		Масса воды	
			г	%	г	%	л	%	г	%
2	6,5	30	19,5	65	3,4	11,3	3,2	13,3	3,1	10,3
3	16,3	30	20,1	67	4,4	14,7	1,8	8,2	3	10

Таблица 3 – Результаты анализа полукоксового газа исследуемого угля

Компонент	Состав газа, % об.		
	1 проба	2 проба	3 проба
CO ₂ , H ₂ S	13,93	25,62	28,6
C _n H _m	3,69	14,53	4,13
CO	12,5	11	9,36
H ₂	4,52	14,53	7,92
CH ₄ , C _n H _{2n+2}	65,35	34,32	49,99
Сумма	100	100	100

Как видно из таблицы 3, в составе полученного полукоксового газа идентифицировали следующие компоненты: углекислый газ, непредельные углеводороды, кислород, окись углерода, водород, метан и его гомологи, азот и сероводород.

При увеличении конечной температуры нагрева количество полукоксового газа увеличивается, изменяется его состав. Проведение пиролиза при $T_{\text{мак}}=405$ °С приводит к увеличению в газе количества наиболее ценных компонентов - водорода и непредельных углеводородов – в 3,2 и 3,9 раз соответственно. Кроме того, этот газ может служить сырьем для получения сероводорода, так как концентрация последнего возрастает до 28%.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ И ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КАЖУЩУЮСЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОЛЬВАТАЦИИ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Лецев С. М.¹, Кондрев В. С.¹, Антончик В. В.²

¹ Белорусский государственный университет, г. Минск

² Республиканский центр аналитического контроля в области охраны окружающей среды, лаборатория физико-химических измерений
kondrev-1986@yandex.ru

Величина инкремента функциональной группы органического неэлектролита в логарифм константы распределения в экстракционной системе н-октан – полярный растворитель может служить удобной мерой кажущегося сродства этой группы к полярной фазе. Известно также, что величина инкремента функциональной группы существенным образом зависит от природы углеводородного радикала неэлектролита. Вместе с тем, данные по влиянию природы углеводородного радикала и природы растворителя на инкременты различных функциональных групп в настоящее время практически не систематизированы и не обобщены.

В экстракционной системе н-октан – полярный растворитель было изучено распределение множества классов органических неэлектролитов (в частности, углеводороды, их галогенпроизводные, спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, амины), функциональных группы которых соединены с различными типами углеводородных заместителей: алкильным, аллильным, бензильным, винильным, фенильным, α-и β-нафтильным и 9-антрильным заместителями. В качестве полярного растворителя выступала вода, этиленгликоль, ДМСО.

Обнаружено, что с ростом электроотрицательности углеводородного радикала имеет место значительный рост инкремента функциональной группы, особенно характерный для воды (увеличение происходит на 2-3 единицы). Рост усиливается в ряду:

н-алкил < аллил ~ бензил < винил < фенил < β-нафтил < α-нафтил ~ 9-антрил.

Рост величины инкремента функциональной группы от природы углеводородного радикала с природой растворителя коррелирует неоднозначно. При замене воды на ее ближайший аналог – этиленгликоль – происходит уменьшение этого роста (примерно в 1,5 – 2 раза), а при замене воды на апротонные растворители может даже происходить инверсия, т.е. при переходе от алкильного к 9-антрильному заместителю наблюдается падение инкремента функциональной группы. Однако очевидно, что чем слабее сродство полярного растворителя к функциональной группе и чем устойчивее структура полярной фазы, тем больше инкремент группы.

Природа самой функциональной группы сложным образом влияет на увеличение ее инкремента при переходе от алифатических заместителей к ароматическим. Однако отмечено, что при повышении подвижности электронных пар у функциональной группы и при увеличении ее сопряжения с ароматическим кольцом инкремент группы возрастает. Так, например, наблюдается хорошо коррелирующая зависимость инкрементов галогенов от их электроотрицательности.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АТОМИЗАЦИИ ИЗ ТВЕРДЫХ ПРОБ В АТОМИЗАТОРЕ «ПЕЧЬ-ПЛАМЯ» С НЕЛИНЕЙНЫМ ОПИСАНИЕМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СИГНАЛА

Луговой К. С.¹, Бугай А. Н.², Алемасова А. С.¹, Коротина Д. В.¹

¹ Донецкий национальный университет

² Институт прикладной физики НАН Украины, г. Сумы

korotina-1992@mail.ru

В атомно-абсорбционном анализе твердых проб важно правильно подбирать химические модификаторы для устранения влияния различных типов матриц. Для правильного подбора химических модификаторов необходимо иметь возможность оценить энергии активации и предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для процессов атомизации, а эти величины, в свою очередь, позволят оценить сами процессы, происходящие при образовании свободных атомов в конкретном атомизаторе из конкретного типа матрицы как в присутствии химического модификатора, так и без него. Для этого нами была разработана кинетическая модель атомизации элементов из твердых проб пищевых продуктов в атомизаторе «печь-пламя». Исходя из анализа конструкции атомизатора и условий эксперимента, процесс атомизации при атомно-абсорбционном анализе твердых проб с атомизатором «печь-пламя» может быть описан в виде следующей схемы (рис. 1):

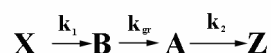


Рис.1. Схема процесса атомизации в атомизаторе «печь-пламя» где X – атомы пробы, находящиеся в графите в связанном состоянии, B – атомы диффундирующие в графите, A – атомы пробы в аналитической зоне вынесенные из аналитической зоны, Z – атомы, вынесенные из аналитической зоны, k_1 – эффективная константа скорости образования свободных атомов; k_{gr} – эффективная константа скорости диффузии в графитовом стержне k_2 – константа скорости диссипации (вынесения) свободных атомов из аналитической зоны.

С учетом пропорциональности величины атомно-абсорбционного сигнала (абсорбционности) $A(t)$ к количеству атомных паров и постоянства скорости диссипации свободных атомов (что подтверждается экспериментально, схема (рис. 1) может быть математически выражена следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dX(t)}{dt} = -k_1(t)X(t) \\ \frac{dB(t)}{dt} = k_1(t)X(t) - k_{gr}(t)B(t) \\ \frac{dA(t)}{dt} = k_{gr}(t)B(t) - k_2A(t) \end{cases} \quad (1)$$

где $X(t)$ – количество атомов в источнике в момент времени t .

Решением первого уравнения системы есть

$$X(t) = X_0 e^{-\int k_1(t) dt} \quad (2)$$

где $X_0 = A_0 = \int_0^{\infty} A(t) dt$ – площадь под атомно-абсорбционным сигналом.

$$A(t) = A_0 e^{-k_2 t} \int_0^t e^{-\int_0^t k_{gr}(t) dt} e^{k_2 t} \int_0^t k_{gr}(t) e^{\int_0^t k_{gr}(t) dt} \left(\int_0^t k_1(t) e^{-\int_0^t k_1(t) dt} dt \right) dt dt; \quad (3)$$

Уравнение (3) является выражением, описывающим атомно-абсорбционный сигнал, то есть зависимость абсорбционности от времени, для атомизатора «печь-пламя». Так как формирование аналитического сигнала происходит в условиях повышения температуры со временем, эффективные константы скорости k_1 и k_{gr} атомов зависят от температуры:

$$k_i(t) = k_0^i \exp\left(-\frac{E_a^i}{RT(t)}\right) \quad (4)$$

где k_0^i – предэкспоненциальный множитель; E_a^i – эффективная энергия образования свободных атомов; R – универсальная газовая постоянная, $T(t)$ – функция температуры от времени, i – индекс, указывающий на принадлежность параметров той или иной эффективной константе скорости.

Константа скорости диссипации свободных атомов из аналитической зоны k_2 может быть, с определенной точностью получена из экспериментальных данных предварительно, используя выражение

$$k_2 = \frac{dA(t)}{A(t) dt} \quad (5)$$

В нашем случае уравнения, описывающие атомно-абсорбционный сигнал, являются нелинейными и его невозможно привести к выражению Аррениусовского типа. Поэтому был применен другой подход. Экспериментальные атомно-абсорбционные сигналы аппроксимировались модельными кривыми, которые были получены непосредственной подстановкой численных значений кинетических параметров в уравнение, описывающее зависимость абсорбции от времени. Численные значения кинетических параметров подбирались методом наименьших квадратов, используя итерационный алгоритм Левенберга-Марквардта.

1. Испарение соединений свинца(II) и кадмия(II) из концентратов в полузакрытом и открытом электротермических атомизаторах / А.С. Алемасова, Н.В. Мещанинова, К.С. Луговой, Р.Ю. Кудрявцев // Укр. хим. журн. – 2009. – Т.75, №3-4. – С. 113-117.

2. Lugovyuy K.S. Kinetic study of atomization in atomic absorption analysis of solid samples using flame-furnace atomizer / K.S. Lugovyuy, O.M. Buhay, A.S. Alemasova // Cent. Eur. J. Chem. – 2010. – Vol. 8, №6. – P. 1244-1250.

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АТОМНО – АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

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

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
olga.krivitch2013@yandex.ru

В состав природной нефти входит около 60 микроэлементов. Определение микроэлементного состава нефтепродуктов является важной характеристикой этого вида сырья. Оно несет в себе геолого-геохимическую информацию: указывает возраст нефти, пути и направления ее миграции и скопления. Также в будущем нефть может стать сырьем для получения ванадия, никеля, меди, благородных металлов. Микроэлементы, содержащиеся в нефти, оказывают значительное влияние на технологические процессы переработки нефти, вызывая отравление катализаторов, коррозию оборудования. Применение таких нефтепродуктов в качестве топлива приводит к выбросу в атмосферу соединений металлов, обладающих токсическим действием. Использование их в качестве смазочных масел вызывает коррозию активных элементов двигателей. Все вышеперечисленные обстоятельства доказывают необходимость и целесообразность изучения микроэлементного состава нефти.

Один из основных методов определения содержания металлов – это атомно- абсорбционная спектрометрия. Среди разнообразных классов органических реагентов, используемых в анализе, исключительная роль принадлежит обширной группе поверхностно – активных веществ (ПАВ). Прикладное использование ПАВ охватывает большинство современных физико-химических и некоторых физических методов анализа , а так же методы разделения и концентрирования (экстракция, хроматография), интенсивно применяются при пробоподготовке многокомпонентных образцов. Дисперсный состав аэрозоля, получаемого с помощью пневматического распылителя, является одним из основных факторов, определяющих чувствительность пламенного атомно-абсорбционного анализа (ААС). Металлы определяются после эмульгирования соответствующими ПАВ и прямого впрыскивания эмульсии в распылитель.

Целью данной работы является повышение чувствительности атомно - абсорбционного определения цинка. Для этого готовили серию водных растворов с концентрациями 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0 мг/л (по 3 параллельных раствора). Параллельно готовили серию растворов ПАВ (Тритон X-100, Твин-20, Бридж-35, DSNA) с концентрациями 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0 мг/л (по 3 параллельных опыта). Измеряли аналитический сигнал цинка в водных растворах и растворах ПАВ. Из проведенного эксперимента видно, что максимум аналитического сигнала цинка при использовании мицеллярных растворов Бридж-35 достигается до точки критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для Бридж- 35 при его концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л (аналитический сигнал цинка увеличивается в среднем на 15,6%). Максимум

аналитического сигнала цинка при использовании мицелярных растворов Твин-20 достигается до точки ККМ для Твин-20 при его концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (аналитический сигнал цинка увеличивается в среднем на 20,3%). Максимум аналитического сигнала цинка при использовании мицелярных растворов Тритон Х-100 достигается в точке ККМ при его концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л (аналитический сигнал цинка увеличивается в среднем на 25%). Максимум аналитического сигнала цинка при использовании мицелярных растворов DSNA достигается до точки ККМ при его концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (аналитический сигнал цинка увеличивается в среднем на 26,5%).

Полученные результаты были применены при анализе масел, таких как Окко «Exol 20w-50 economic», Окко «Exol diesel city 15w-40», ТНК «Мотор 20w-50», Лукойл «Мото 2Т», ВАМП «Diesel Turbo», ВАМП «Standart miner». Максимальное извлечение цинка из проб масел достигается при использовании Тритона Х-100 при концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДВУХ ИНТЕНСИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Леонова Н. А., Дрозд А. В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

LeonovaNata86@mail.ru

Одновременные определения концентраций нескольких компонентов по перекрывающимся спектрам, традиционно применяют в спектрофотометрии и других неселективных методах анализа. Известно целый ряд методов обработки суммарных спектров аналитических сигналов. Среди них: классический метод наименьших квадратов (MLS), метод парциальных наименьших квадратов (PLS), методы главных компонент PCR, метод ранговой аннигиляции факторный анализ RAFA и некоторые другие.

Цель данной работы: сравнить результаты обработки двумерных спектров поглощения ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} в виде комплексов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) в водно-мицеллярной среде в смесях предложенным алгоритмом последовательных вписываний «градуировочной поверхности» в «поверхность смеси» с другими методами.

В двухкомпонентных системах предложенный алгоритм расчета не уступает по точности МНК.

В трехкомпонентной системе погрешности определения по разработанному алгоритму (РА) в несколько раз меньше, чем погрешности определения по МНК. Псевдоодномерный вариант определения трех компонентов характеризуется неудовлетворительными погрешностями.

При определении по методу последовательного вписывания градуировочной поверхности РА, как в трехкомпонентных так и в двухкомпонентных системах, в ряду Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , который соответствует очередности определения, погрешности концентраций возрастают. С увеличением количества ионов в системе погрешности увеличиваются.

Попытка определить и рассчитать четырехкомпонентную систему не привело к желанным результатам из-за близких, перекрывающихся спектров комплексов $\text{Ni}(\text{PAN})_2$ и $\text{Cu}(\text{PAN})_2$, поэтому опробовать вариант межлигандного обмена и спектрофотометрического титрования. Использовали отличия в реакциях взаимодействия комплексов металлов с ПАН и 8-гидроксихинолином в водно-мицеллярной среде при $\text{pH} = 9,18$, и показано, что комплексы ионов металлов с ПАН, разрушаются полностью с образованием комплексов с 8-гидроксихинолином, поглощающие в другой спектральной области; это ионы Mn^{2+} и Cu^{2+} .

Поэтому опробован вариант микротитрования 8-гидроксихинолином четырехкомпонентной смеси для удаления иона купрума (II) из системы с

дальнейшим спектрофотометрическим титрованием уже трехкомпонентной смеси.

Методика опробована на реальном объекте, определены концентрации Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в минеральной воде с использованием разработанного алгоритма расчета. Методика предполагает озоление пробы, растворение в HNO_3 , осаждение и выделение комплексов ионов Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} с ПАН при pH 6,5-7. Нейтральные нерастворимые в воде хелаты Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} с ПАН осаждаются из водного раствора при отсутствии ПАВ. Водную фазу (фильтрат) используют для определения Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Правильность анализа проверена методом добавок.

Выводы

1. Объединение межлигандного обмена со спектрофотометрическим титрованием позволяет определять ионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в виде комплексов с ПАН с наименьшими погрешностями.

2. Предложен итеративный (последовательных приближений) алгоритм для определения Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде по двумерным спектрам поглощения в координатах длина волны – pH.

3. Проведен анализ модельных двух- и трехкомпонентных смесей.

4. Сравнены результаты обработки двумерных спектров поглощения ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} в виде комплексов с 1 - (2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) в водно-мицеллярной среде в смесях предложенным алгоритмом последовательных вписываний «градуировочной поверхности» в «поверхность смеси» с другими методами.

ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ТИТАНА И КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ В ХЛОРНОЙ КИСЛОТЕ

Линючев А. Г., Мирошниченко Ю. С., Линючева О. В., Кушмирук А. И.

Национальный технический университет Украины “КПИ”

o_lin@xtf.kpi.ua

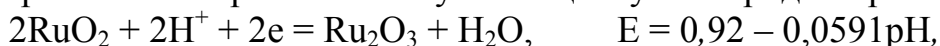
Широкое применение титана в различных отраслях промышленности обусловлено его уникальными физико-химическими свойствами, в частности, высокой химической стойкостью в различных средах. В унифицированной серии электрохимических газовых НГУУ «КПИ» титан используется в качестве токопроводящей основы газодиффузионных электродов и каталитически активных материалов в сенсорах для мониторинга воздушной среды. Однако в литературе практически отсутствуют сведения об электрохимическом поведении порошка титана в растворах хлорной кислоты, а существующие данные относятся только к компактному металлу.

Исследование поведения высокодисперсного титана проводили на тонкослойных электродах, которые изготавливали напрессовыванием на полимерный диск 0,2 г порошка титана (тонкослойный электрод). В слой титана впрессовывали токоподвод из титановой проволоки. На изготовленных электродах в растворе 5 м НСlO₄ при pH –0,77 в течение 2-3 суток наблюдался дрейф бестокового потенциала от 0,4 до 0,7 В (н.в.э), что может быть обусловлено ионизацией растворенного в электролите кислорода на поверхности титана и ростом толщины оксидной пленки с одновременным изменением стехиометрии оксидных слоёв [1]. Характер вольтамперограмм в диапазоне потенциалов 0,2...1,7 В (н.в.э) свидетельствует о процессах перезарядки двойного электрического слоя, изменении стехиометрии и толщины пассивирующих оксидных слоев, восстановлении на предельном токе растворенного в растворе электролита кислорода, образовании гидридов титана. Увеличение массы титана в электроде до 4 г (следовательно, и увеличение толщины электрода) привело, во-первых, к установлению более отрицательного значения потенциала, а во-вторых, к значительному росту анодного тока по сравнению с тонкослойным электродом в диапазоне потенциалов 0,5...1,0 В (н.в.э).

Проведены исследования электродных материалов с низким перенапряжением выделения кислорода или материалов, поверхность которых заполнена хемосорбированным кислородом (порошки титана, на которые термохимическим разложением соответствующих соединений были нанесены каталитически активные покрытия платины (50 мг Pt / г Ti), оксидов рутения (IV) (15 мг Ru / г Ti), оксидов кобальта (II, III) (15 мг Co / г Ti) и марганца (IV) (200 мг MnO₂ / г Ti).

Устойчивое значение потенциала электрода, выполненного на платинированном титане, в 5 м НСlO₄ устанавливалось около 0,98 В (н.в.э). Вероятно, данное значение потенциала является компромиссным и обусловлено

прохождением сопряженных реакций окисления платины и восстановления растворенного кислорода. При смещении электродного потенциала до 1,1 В (н.в.э) в анодную сторону приводит к появлению тока, обусловленного увеличением степени заполнения поверхности платины кислородом, а при $E > 1,1$ В – образованием оксидов платины с последующим выделением молекулярного кислорода. В катодной области потенциалов от 0,7 до 0,2 В (н.в.э) на Ti/Pt-электроде протекает ток, обусловленный восстановлением оксидов платины и растворенного кислорода, а при $E < 0,2$ В – выделения водорода. На электродах из порошка титана, активированного диоксидом рутения, устанавливалось значение устойчивого бестокового потенциала в 1,08 В, которое близко к равновесному потенциалу электродной реакции



т.е. его величина обусловлена нестехиометричностью оксида рутения и наличием в нем примеси Ru^{3+} . На электродах из пиролитического диоксида марганца, независимо от температуры обжига (200...350 °С) и начальных значений потенциалов (1,15...1,25 В), бестоковые потенциалы Ti/MnO₂-электродов в хлорной кислоте дрейфуют в анодную сторону и устанавливаются на значении 1,34...1,35 В (н.в.э). Это свидетельствует о том, что в кислой среде диоксид марганца нестехиометрического состава MnO_{2-x}, где $x \leq 0,2$, диспропорционирует с увеличением степени окисления.

В условиях полного погружения исследуемых электродов в раствор была замедлена стадия доставки компонентов воздушной среды к поверхности электрода. Однако, рабочие электроды амперометрических сенсоров НТУУ «КПИ» функционируют в газодиффузионном режиме, когда доставка электрохимически активных компонентов из воздушной среды происходит через тонкую пленку раствора. Для этого были изготовлены трехэлектродные электрохимические ячейки, рабочие электроды которых состояли из порошка титана, активированного платиной, оксидами рутения (IV), кобальта (II, III) или марганца (IV), напрессованными на титановый токоподвод (0,2 г). После пропитки в 5 м растворе HClO₄ чувствительные элементы монтировали в корпуса унифицированной серии электрохимических газовых сенсоров, разработанных на кафедре ТЭХП НТУУ «КПИ» [2]. Полученные результаты для каталитически активных материалов на титановой основе позволили установить диапазон рабочих потенциалов (0,5...1,7 В (н.в.э)), в котором титан устойчив (ток менее 1 мкА), что свидетельствует о возможности его использования в качестве токопроводящей основы электродов в хлорной кислоте для определения газовых компонентов.

[1] Сухотин А.М., Тунгусова Л.Н. Пассивность титана и электрохимические свойства Ti₂O₃// Защита металлов. – 1971. – Т.7, №71 – С. 654–659

[2] Чвірук В.П., Лінючева О.В., Кушмирук А.І. та ін. Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – №1. – С. 359 – 361.

БЛОК- МОДУЛИ НА ОСНОВЕ СЕНСОРА И ГЕНЕРАТОРА ХЛОРА ДЛЯ ИНТЕГРИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Линючев А. Г., Мирошниченко Ю. С., Линючева О. В., Гомеля Н. Д.

Национальный технический университет Украины “КПИ”

o_lin@xtf.kpi.ua

С учетом протекания электродных реакций на газодиффузионных электродах в электрохимических сенсорных ячейках с твердыми и матричным электролитами разработаны две принципиально разные структуры электрохимических модулей: с осевым тандемным и планарным размещением сенсора и микрогенератора. Однако габаритные размеры электрохимического сенсорного модуля являются нестандартными (с точки зрения унифицированной серии амперометрических сенсоров НТУУ «КПИ»), а именно то, что корпус больше вдвое по высоте (для тандемного модуля) и в двое-трое раз больше по ширине (для планарного параллельного модуля). Основываясь на кинетических данных для сенсорных систем и оптимизации структуры, а именно уменьшение габаритов электрохимического модуля и унификация типоразмеров его конструктивных элементов с унифицированной серией электрохимических сенсоров НТУУ «КПИ» впервые разработан интегрированный электрохимический модуль, сенсор и генератор которого объединены в одну электрохимическую ячейку диаметром 18 мм и толщиной до 10 мм. Конструктивные элементы полностью унифицированы с сенсором серии НТУУ «КПИ». Отличие состоит лишь в строении электрохимической системы, которая имеет два рабочих электрода (один – сенсора, другой – генератора) при общем вспомогательном электроде. Вспомогательный электрод интегрированного модуля изготавливается из смеси порошков титана, серебра, хлорида серебра и полимерного связующего. Рабочий электрод сенсора, отдален от рабочего электрода генератора слоем сепаратора, представляющий собой проводник второго рода. Представленный интегрированный модуль изготовлен по технологии послойного прессования.

Изготовлены и испытаны два варианта интегрированного модуля, один из которых содержал рабочий электрод генератора в виде запрессованной на сепараторе титановой проволоки, покрытой оксидной рутениево-титановой композицией, а другой – в виде напрессованного на сепаратор сегмента из порошка титана, покрытого той же композицией. Сравнение переходных характеристик интегрированного модуля в режиме калибровки постоянным током с результатами аналогичных исследований для модулей с тандемным и параллельным расположением отдельных ячеек сенсоров и генератора, показывает существенное преимущество первого над последними по времени переходных процессов. Для интегрированного модуля время переходного процесса значительно меньше, чем у «тандемного», и несколько меньше, чем у «параллельного». Очевидно, что интегрированный модуль имеет существенное преимущество в быстродействии, которое составляет 30-40 с. Получена

линейна зависимость токового сигнала сенсора от токовой нагрузки на микрогенераторе интегрированного модуля. Использование разработанного интегрированного электрохимического модуля позволяет сократить время переходных процессов калибровки в пять раз. Это достигается благодаря как выгоднейшему расположению рабочих электродов один относительно другого, так и уменьшению поверхности конструктивных элементов с которыми контактирует генерируемый газ, а также использованию сенсора близкой к генератору электрохимической системы. Кроме того, в случае использования интегрированного модуля, потери ресурса сенсора и генератора на калибровочные процедуры могут быть сокращены как минимум на порядок.

Таким образом, использование разработанных и представленных выше модульных блоков, позволяет не только провести диагностику сенсора, но и сократить продолжительность переходных процессов за счет систематического активирования рабочего электрода, то есть поддерживать работу сенсора в режиме адсорбционного насыщения его конструктивных и структурных элементов. Важность этого мероприятия очевидна, если учесть, что быстродействие системы слежения за аварийными выбросами токсичных газов в воздух является ключевым требованием экологического мониторинга воздушной среды.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА(III) И ЕГО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Лобенко С. А., Черногор Т. А., Мусаева М. В., Симонова Т. Н.

Донецкий национальный университет

simonovatn@yandex.ru

Экстракция тиоцианатных комплексов висмута применяется для отделения его от сопутствующих элементов при анализе различных по составу сплавов, технологических и природных объектов. В качестве экстрагентов исследуемых комплексов применяют трибутилфосфат, метилизобутилкетон, спирты, органические основания. Недостатком традиционных экстрагентов является их высокая стоимость, токсичность, в ряде случаев - многостадийность процесса. Этим недостаткам лишены водорастворимые экстрагенты, удовлетворяющие требованиям «зеленой экстракции»

Нами осуществлена экстракция в двухфазных водных системах (ДВС) тиоцианатных комплексов висмута(III). Показано, что эффективным экстрагентом является полиэтиленгликоль (ПЭГ) ($R=98\%$). Водорастворимые спирты извлекают исследуемый комплекс аналита в меньшей степени ($R=40\%$). Оптимизированы условия экстракционного извлечения тиоцианатных комплексов висмута при помощи ПЭГ: $C(\text{SCN}^-) = 2$ моль/дм³, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/дм³, $V_{\text{в.ф.}}:V_{\text{о.ф.}} = 3:1$, время контакта фаз – 2 минуты.

Состав экстрагируемого соединения определяли методами сдвига равновесий, молекулярной абсорбционной спектрофотометрии, ИК-спектроскопии, химического анализа. Методами молярных отношений, сдвига равновесий установлено соотношение $[\text{Bi}^{+3}]:[\text{SCN}^-] = 1:6$. В зависимости от концентрации SCN^- в органическую фазу извлекаются различные по составу комплексные соединения. В области концентраций лиганда 0,05-0,25 моль/дм³ извлекается бесцветный комплекс состава $\text{Bi}(\text{SCN})_4^-$, а в области концентраций 0,29-2,5 моль/дм³ - более высококоординационные окрашенные комплексы $[\text{Bi}(\text{SCN})_5]^{2-}$, $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$. В спектрах поглощения экстрактов тиоцианатного комплекса висмута в ПЭГ наблюдаются максимумы при 335 и 470 нм, что соответствует комплексу $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$. В ИК-спектре аналита по сравнению с холостым опытом присутствуют новые полосы поглощения $\nu(\text{CN})=2068$ см⁻¹, $\nu(\text{CS})=838$ см⁻¹, $\delta(\text{NCS})=497$ см⁻¹, характерные для тиоцианатной группы, координированной через атом азота. Предложен механизм экстракции и состав экстрагируемого соединения. Рассчитаны константы экстракции тиоцианатных комплексов висмута.

Изучены условия отделения $\text{Bi}(\text{III})$ от других элементов. Установлено повышение селективности извлечения висмута(III) по отношению к $\text{Sc}(\text{III})$, $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{II})$, обусловленное влиянием природы высаливателя $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на основе образования высокозарядных сульфатных комплексов типа $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, которые не извлекаются в органическую фазу. Мешающее влияние макроколичеств $\text{Fe}(\text{III})$ устранили

добавлением аскорбиновой кислоты. Определению висмута не мешают Sb(III), V(IV), Co(II).

Разработана методика экстракционно-фотометрического определения висмута в виде тиоцианатных комплексов с ПЭГ и комбинированная методика спектрофотометрического определения с тиомочевинной. Методики отличаются селективностью, сходимостью ($S_r < 0,04$). Продолжительность определения висмута не превышает 40 минут. Правильность разработанных методик оценена методом «введено-найденно» и сравнением с другим методом.

Для разработки более чувствительной и селективной методики определения микроколичеств висмута осуществлена и исследована экстракция комплекса висмута с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР) в двухфазных водных системах. Установлены оптимальные условия расслаивания фаз и извлечения аналита: кислотность среды, концентрация ПАР. Наблюдается практически полное извлечение висмута изопропиловым спиртом и ПЭГ ($R=97-100\%$). Установлено, что на спектрофотометрические характеристики экстрагируемых соединений влияют рН раствора, природа экстрагента и другие факторы.

Предложена методика экстракционно-фотометрического определения висмута с ПАР, отличающаяся сходимостью, экспрессностью (время определения 15 минут) и применением доступных и малоопасных реагентов. Методика рекомендуется к применению в высокоминерализованных растворах.

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ 5-ГІДРОКСИ-4-ІМІНО-1,3-ТІАЗАЛІДИН-2-ОНУ ТА 4-[2-(3-МЕТИЛ-5-ОКСО-1-ФЕНІЛ-1,5-ДИГІДРО-4Н-ПІРАЗОЛ-4-ІЛІДЕН)ГІДРАЗИНО]-БЕНЗЕНСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ

Лозинська Л. В., Тимошук О. С.

Львівський національний університет імені Івана Франка

L_lozynska@mail.ru

Однією з актуальних проблем аналітичної хімії є пошук нових реагентів з метою покращення хіміко-аналітичних методик визначення елементів. Усе більшого використання в аналітичній хімії мають органічні реагенти, які містять функціональні групи з донорними атомами N, S, O. До таких реагентів можна зачислити азолідони. Азолідони – це полікристали органічних сполук з NH ... X (X = S, N, O) міжмолекулярним водневим зв'язком, що є порошками різних кольорів, які були вперше досліджені методами низькочастотної і far-IR Raman спектроскопії [1]. Проте, ці органічні полікристали зацікавили не тільки фізиків, а й медиків, бо відіграють важливу роль у біології і в конструкціях димерних моделей [2-4].

Одними із представників класу азолідонів є 5-гідрокси-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он (ГІТО) та 4-[2-(3-метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4Н-піразол-4-іліден)гідразино]-бензенсульфонат натрію (ПГБС) – це нові органічні речовини, які вперше були синтезовані на кафедрі органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. ГІТО – це кристалічний порошок пісочного кольору погано розчинний у воді, проте добре розчинний в етанолі, метанолі, толуолі, хлороформі, чотири хлористому вуглеці, диметилсульфоксиді та диметилформаміді. ПГБС – це оранжевого кольору порошок добре розчинний у воді.

Ми дослідили спектрофотометричні характеристики цих двох реагентів. Як показали результати експерименту, максимум поглинання ГІТО залежить від рН розчину і припадає на діапазон значень довжин хвиль у межах 264-330 нм. Закон Бера виконується при 264 нм (рН = 5,5) у широкому концентраційному інтервалі ($C_{\text{ГІТО}} = 1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-5}$ М), а середнє ефективне значення молярного коефіцієнта світлопоглинання при $\lambda = 264$ нм – $1,6 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. ГІТО нестійкий у часі в межах рН = 6,0-12,0.

Макимум поглинання ПГБС мало залежить від рН середовища і спостерігається при $\lambda = 247$ нм і $\lambda = 389$ нм. При рН = 9,0-12,0 максимум поглинання при довжині хвилі 389 нм стає більш пологим. При цих двох значеннях довжин хвиль для розчинів ПГБС при рН = 5,0 виконується закон Бера у широкому концентраційному інтервалі ($C_{\text{ПГБС}} = 1,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-5}$ М), а середнє ефективне значення молярного коефіцієнта світлопоглинання при $\lambda = 247$ нм – $1,56 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹ і при $\lambda = 389$ нм – $2,51 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Також досліджено вплив часу нагрівання на вигляд електронних спектрів поглинання ПГБС. Встановлено, що при нагріванні на киплячій водянній бані (~98 °С) протягом 30 хв не спостерігається руйнування органічного реагенту. При

довготривалому стоянні електронні спектри поглинання ПГБС також не змінюються.

Досліджено вплив іонів платинових металів на вигляд спектрів поглинання ГІТО та ПГБС і вже розроблено методику визначення паладію (II) за допомогою ГІТО. Планується ще розробити методику визначення інших платиноїдів за допомогою ГІТО.

[1] Lebedev, R.S. Low-frequency vibration spectra, structure, and biological activity of azolidons with the NH ... X (X = S, N, O) intermolecular hydrogen bond // Russian Physics Journal. – 2002. - V.45, №8. -P.822-830.

[2] Зіменковський Б.С., Владзімірська О.В., Лесик Р.Б., Демчук О.Г. Синтез, хімічні перетворення і біологічна активність похідних тiazолідину // Фізіологічно активні речовини. –2001. -№1. -С.4-9.

[3] Штойко Н.Є., Зіменковський Б.С., Ільницький І.Г., Казьмірчук Г.В., Чуловська У.Б. Антитуберкульозна активність 4,5-заміщених 1,3-тіазолідону-2 та кореляція структури-дії // Фармац. журн. – 2001. – №2. – С.84-89.

[4] Лесик Р.Б., Зіменковський Б.С. Синтез потенційних біологічно активних сполук на основі 5-карбоксиметиліден-2,4-тіазолідиндіону // Фармац. журн. – 2002. -№4. -С.64-68.

УРАВНЕНИЯ, ОПИСЫВАЮЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ СО СТУПЕНЧАТЫМИ РАВНОВЕСИЯМИ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

*Буряченко С. В., Бугаевский А. А.¹, Юрченко О. И.¹, Жуковина А. В.,
Грицаенко С. В.², Штых В. Е.³, Штых С. В.⁴, Гололобов А. А.⁴,
Лонгус К. С., Корнус И. В.,⁵ Мельник В. В.¹*

¹ Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

² ООО «НПП АТОМ-Прибор», Украина, г. Харьков

³ Харьковская государственная зооветеринарная академия

⁴ Харьковский государственный университет питания и торговли

⁵ Малоданиловский лицей, Харьк. обл., Дергачевский район, (*mdlicei@mail.ru*)

MelnikViktor@rambler.ru

Системы с химическими равновесиями подчиняются ряду количественных закономерностей, на использовании которых основано изучение этих систем. Важнейшим законом, который соблюдается в равновесных системах, является закон действующих масс. Наряду с ним, не менее важен закон сохранения элемента.

Уравнениями, описывающими эти законы, приходится пользоваться совместно, так как в выражения закона действующих масс входят активности присутствующих в равновесных системах частиц, а в выражения закона сохранения элемента – их равновесные концентрации. При этом уравнения подвергаются совместным алгебраическим преобразованиям, с целью получения новых соотношений.

Получаемые при совместном применении уравнения имеют большое прикладное значение при расчетах равновесных и начальных концентраций, как в гомогенных, так и гетерогенных системах при решении задач технологии и аналитической химии. Для решения данных задач применены результаты исследования математических свойств средних величин – функций, входящих в полученные уравнения и в выражения аддитивных свойств систем.

Применен метод сопоставления кривых титрования различных кислотно-основных систем на основании исследований точных формул и результатов численных расчетов с учетом влияния разбавления и изменения коэффициентов активности при титровании.

Использованы методы расчета обобщенных буферных свойств, основанные на исследовании систем уравнений материального баланса и закона действующих масс аппаратом неявных функций.

Для кривых титрования исследована зависимость положения и свойств точек перегиба, применяющихся для определения конечной точки при потенциометрическом титровании от констант равновесий и концентрации растворов.

Разработаны рекомендации по выбору формы уравнений, описывающих химические системы со ступенчатыми равновесиями, и соответствующих методов вычислений для решения задач возникающих при анализе продуктов питания и иных систем.

ВИЗНАЧЕННЯ ГЛІЦІРРИЗИНУ МЕТОДАМИ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ ТА ПРЯМОЇ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ

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

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

mari_mir@i.ua

Гліцирризин — відноситься до тритерпенових сапонінів - групи природних органічних сполук, молекули яких утворені моносахаридами та тритерпеноїдом. Проявляє приторно-солодкий смак (він в 40 раз солодший цукру). Міститься в корені солодки, часто використовується в якості підсолоджуючого компоненту, що не впливає на рівень цукру в крові і енергетичну цінність раціону, як добавка в косметичні засоби та лікарська речовина, 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.

З літературних даних відомо, що гліцирризин отримують екстракцією з очищеного соку рослин солодки голої та солодки уральської шляхом обробки етанолом, аміаком, розчином лугу, сульфатною або нітратною кислотами в ацетоні або ацетатною кислотою із виділенням в основному гліцирризинової кислоти, її калієвих або амонієвих солей. Застосовують також водні екстракти солодки. Оскільки екстракти коріння солодки використовуються в косметичних засобах, для запобігання шкідливого впливу розчинника на шкіри нами було обрано як екстрагент дистильовану воду. Водні екстракти коріння солодки отримували шляхом нагрівання на водяній бані, охолодження та подільшого відокремлення від залишків рослинної сировини. Подальше очищення отриманих екстрактів з метою видалення заважаючи речовин та отримання гліцирризинової кислоти та її похідних проводили запропоновано декількома методами: виділення гліцирризинової кислоти осадженням HCl або H₂SO₄. Підтвердження наявності або відсутності гліцирризинової кислоти у розчинах фільтратів проводили фотометричним методом.

При осадженні гліцирризинової кислоти сильними кислотами для отримання спектральних характеристик отриманих осад розчиняли в надлишку етилового спирту. Отримані дані свідчать про можливість використання даного методу для отримання субстанції гліцирризинової кислоти без сторонніх домішок.

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).

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.

На основі отриманих асоціатів були розроблені іонселективні електроди на гліцирризинову кислоту та запропонована методика кількісного визначення гліцирризинової кислоти у косметичній продукції методом прямої потенціометрії.

Була досліджена залежність основних характеристик розроблених іонселективних електродів (кут нахилу, діапазон визначуваних концентрацій) від рН досліджуваного розчину та типу мембрани: способу очистки екстракту коренів солодки, хімічного складу електродноактивної речовини, її кількісного вмісту в мембрані та типу розчинника.

Визначено, що найбільш оптимальні результати роботи електроду спостерігаються при проведенні визначення вмісту гліцирризинової кислоти при рН-6-7 визначуваного розчину і попередньому осадженню гліцирризинової кислоти з водного екстракту соляною кислотою.

Розроблена методика була апробована на модельних розчинах субстанції гліцираму та застосована для кількісного визначення гліцирризинової кислоти у екстракті та промисловій продукції.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Ляшенко В. В., Юрченко О. И., Титова Н. П.

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

viko0607@gmail.com

Среди разнообразных классов органических реагентов, используемых в анализе, исключительная роль принадлежит группе поверхностно-активных веществ (ПАВ). Являясь непосредственно аналитическими реагентами, ПАВ способны выступать в роли достаточно универсальных “модификаторов” физико-химических свойств других веществ.

Прикладное использование ПАВ охватывает большинство современных физико-химических и некоторых физических методов анализа (фотометрия, флуориметрия, атомная абсорбция, хроматография и другие).

В последнее время растёт потребность определения микроколичеств различных компонентов, в том числе и металлов, в различных объектах окружающей среды. Для этого приходится работать как с водно-органическими, так и с неводными растворами. Очень важно знать предельно-допустимую концентрацию, которая может быть чрезвычайно маленькой. Для повышения чувствительности аналитического сигнала используются некоторые ПАВ. Целью работы являлось исследование природы ПАВ и значений концентраций, повышающих аналитический сигнал. Опробовать схему методики на идеальных однокомпонентных и на реальных многокомпонентных системах.

В работе были исследованы влияние природы и концентрации ПАВ на аналитический сигнал в атомно-абсорбционном определении меди. Были изучены четыре ПАВ: ТВИН-20, БРИДЖ-35, DDSNa и ТРИТОН X-100 с концентрациями до критической концентрации мицеллообразования и после; ТВИН-20 (от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ККМ- $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), БРИДЖ-35 (от $1 \cdot 10^{-5}$ до $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, ККМ- $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л), DDSNa (от $2 \cdot 10^{-3}$ до $12 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ККМ- $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л), ТРИТОН X-100 (от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ККМ- $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Концентрация меди от $1 \cdot 10^{-4}$ до $10 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

В ходе эксперимента было получено, что наибольшее повышение аналитического сигнала наблюдается до точки ККМ, а именно ТВИН-20 - $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, БРИДЖ-35 $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, ТРИТОН X-100 $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Максимальное повышение происходит при использовании DDSNa ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в 1,3 раз.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-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

В последнее время водные, водно-органические и неводные среды заменяют водными растворами поверхностно-активных веществ. Эти растворы применяют также в атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии. Преимущества использования поверхностно-активных веществ в атомно-абсорбционном анализе обусловлены их эмульгирующими и диспергирующими свойствами, способности концентрироваться ионов металлов в мицеллах. Основным преимуществом применения поверхностно-активных веществ является повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения металлов в 1,5-4 раза. Определение металлов в топливах и смазочных материалах позволяет контролировать качество современных нефтепродуктов. Однако, при этом возникают трудности, связанные с полнотой извлечения определяемых аналитов.

Кадмий в нефтепродуктах находится в виде комплексов с органическими лигандами. При пробоподготовке нефтепродуктов с помощью органических растворителей главным недостатком является изменение стабильности горения, отсутствие прецизионности результатов, высокая стоимость и использование токсичных реагентов. Использование для разложения проб нефтепродуктов микроволновой обработки увеличивает полноту извлечения кадмия, улучшается прецизионность анализа. В то же время при высоком давлении есть вероятность взрыва. Замена органических растворителей на растворы поверхностно-активных веществ позволяет разработать безопасные методики определения аналитов методом атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии.

Поэтому целью данной работы являлась разработка оптимального способа пробоподготовки нефтепродуктов с использованием поверхностно-активных веществ для достижения наиболее полного извлечения кадмия из анализируемых образцов. Анализируемые объекты: автомобильные масла различных производителей: ТНК, Лукойл, Exol diesel, Exol mineral, ВАМП diesel, ВАМП mineral. Атомно-абсорбционные измерения проводили на спектрометре С-115 М-1 в пламени ацетилен-воздух, при оптимальных параметрах определения кадмия: длина волны – $\lambda=228.8$ нм; ФЭУ=1 кВ; ток лампы – $I=5$ мА; ширина щели монохроматора – 0.1 нм. Предварительное исследование Тритон Х-100, Бридж-35 и Твин-20 для пробоподготовки нефтепродуктов показало, что наиболее полное извлечение кадмия происходит при применении Тритона Х-100.

УМОВИ УТВОРЕННЯ ТА ЕКСТРАКЦІЇ ІОННОГО АСОЦІАТУ МЕЛОКСИКАМУ З АСТРАФЛОКСИНОМ ТА РОЗРОБКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ НА ЙОГО ОСНОВІ

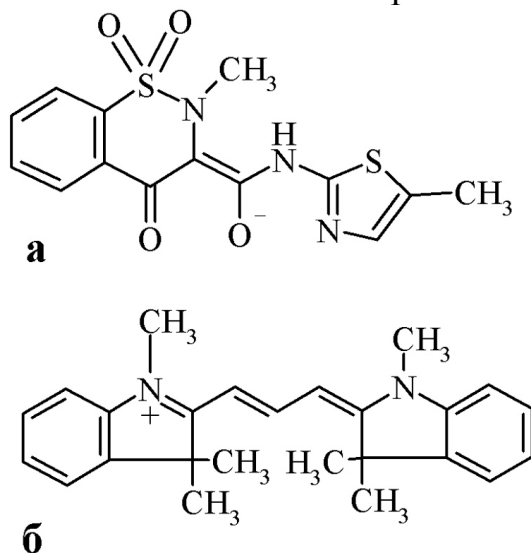
Матвійчук О. Ю., Кормош Ж. О.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк

Oksana_M@ukr.net

Мелоксикам – фармацевтичний нестероїдний протизапальний препарат ряду оксикамів. Він має тривалий протизапальний і знеболюючий ефект. Завдяки селективності мелоксикаму щодо ЦОГ-2 він менше ніж піроксикам, диклофенак чи напроксен викликає побічні реакції з боку шлунково-кишкового тракту [1]. Завдяки частому застосуванню мелоксикаму у лікарській практиці виникає необхідність постійного контролю якості фармацевтичних препаратів на його основі. Більшість відомих методик визначення мелоксикаму у фармацевтичних формах та біологічних рідинах є хроматографічними чи спектрофотометричними, та вимагають спеціалізованого та дорогого обладнання. Тому розробка нової екстракційно-спектрофотометричної методики його визначення є актуальною.

Мелоксикам (Мел, $C_{14}H_{13}N_3O_4S_2$) має молекулярну масу 351,4 г/моль (а). Це білий або злегка жовтуватий кристалічний порошок, що погано розчиняється у воді проте добре розчиняється у сильних кислотах і лугах. Константи іонізації pK_a мелоксикаму рівні 1,1 та 4,2 [2], гідрофобність - $\log P = 0,1$. Встановлено, що його однозарядна аніонна форма є передумовою для утворювати сполуки типу іонних асоціатів (ІА) із катіоном астрафлоксину (АФ) (б). Одержаний асоціат має низьку розчинність у воді і може екстрагуватись в органічну фазу. Для екстракції використовували суміш ізооктан:дихлоретан. Вивчення впливу вмісту дихлоретану (активного розчинника) на вилучення ІА з водної фази показало, що оптимальний вміст ДХЕ становить 20-30%, що відповідає адитивній діелектричній проникності органічної фази - 4,0-4,5. Одержані екстракти мають стійке та інтенсивне забарвлення із максимумом світлопоглинання при 541 нм.



Дослідження впливу кислотності середовища на утворення та екстракцію іонного асоціату мелоксикаму з астрафлоксином показало, що при рН 8-12 одержані екстракти мають максимальну й стабільну оптичну густину.

Концентрація основного барвника у водній фазі також має суттєвий вплив на оптичну густину екстрактів ІА ($\text{Мел}^- \cdot \text{АФ}^+$) та описується кривою насичення. Виявлено, що насичення відбувається при концентрації АФ понад $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л за умови вмісту мелоксикаму з концентрацією $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Визначення складу іонного асоціату є важливе для розуміння перебігу процесу асоціації та передбачення умов утворення. Встановлення складу проводили спектрофотометрично двома способами: методом ізомолярних серій та методом насичення. Отримані результати добре узгоджуються між собою і вказують на сталий склад ІА ($\text{Мел}^- \cdot \text{АФ}^+$) не залежно від концентрації із співвідношенням коефіцієнтів 1:1.

Для калібрувальної кривої залежності вмісту мелоксикаму у розчині закон Бера виконується у діапазоні вмісту 1- 21 мкг/мл за рівнянням прямої $y = -0,048 + 0,057x$, $R = 0,996$, де y – оптична густина екстракту, x – вміст мелоксикаму, мкг/мл. Межа виявлення становить 0,7 мкг/мл.

Апробацію розробленої методики проводили методом визначення вмісту мелоксикаму у торгових формах фармацевтичних препаратів порівнюючи одержані результати із кількістю, зазначеною у специфікації препарату. Результати дослідження представлені у таблиці 1.

Табл. 1. Визначення вмісту мелоксикаму у фармацевтичних препаратах

Назва препарату, виробник	Вміст, мг	Знайдено, $x \pm \Delta x$, мг	S^2	R, %
Ревмоксикам, “Фармак”	15,0	$14,7 \pm 0,4$	0,1	98,0
Мелоксикам, “Ратіофарм”	15,0	$15,1 \pm 0,4$	0,1	100,7
Ревмоксикам, “Фармак”	7,5	$7,5 \pm 0,3$	0,1	100,0

Розроблена спектрофотометрична методика визначення мелоксикаму у фармацевтичних формах має є високоефективною тому може бути використана для контролю вмісту діючих речовин на основі мелоксикаму у фармацевтичних препаратах.

[1] Noble S. Meloxicam / S. Noble, J.A. Balfour // Drugs. - 1996, - Vol. 51, № 3. - P. 424-430.

[2] Demiralay E.C. Determination of pKa values of nonsteroidal antiinflammatory drug-oxicams by RP-HPLC and their analysis in pharmaceutical dosage forms / E.C. Demiralay, G. Alsancak, S.A. Ozkan // Journal of Separation Science. – 2009. – Vol. 32, № 17. – P. 2928–2936.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОДХОДОВ К ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОМПОНЕНТОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Моисеев А. А., Ханин В. А., Доровской А. В.
ООО «Фармацевтическая компания «Здоровье»
Alexander.a.moiseev@rambler.ru

В настоящее время при идентификации ВЭЖХ многокомпонентных препаратов используется подход, когда все компоненты смесей анализируются отдельно по временам удерживания. Для идентификации каждого из компонентов как правило используется соответствующий стандартный образец (СО). Такой подход является время- и финансовозатратным, поскольку СО являются дорогостоящей частью анализа. Кроме того, далеко не всегда СО какого-либо компонента многокомпонентной смеси является коммерчески доступным (на данный момент не существует фармакопейных стандартных образцов красителей).

Количественное определение в многокомпонентных системах, согласно требованиям фармакопей может проводиться как селективными методами (ВЭЖХ), так и неселективными (спектрофотометрия, титрование). В первом случае основной проблемой является отсутствие доступных СО всех определяемых компонентов, во втором пересчет суммы всех компонентов на одно произвольно выбранное вещество, открывает широчайшие возможности для фальсификации препаратов.

Решением указанных проблем является использование только хроматографических методов для количественного определения и идентификации веществ в многокомпонентных системах. Однако, указанные выше проблемы с использованием СО не позволяют сегодня широко использовать этот подход.

Для реализации описанного подхода предлагается использовать отношение площадей пиков анализируемых веществ, получаемых из хроматограмм многокомпонентных смесей, с последующим нормированием этих отношений. Эти отношения рассчитывались по одному из компонентов препарата – «опорному». Основными критериями выбора «опорного» компонента являлись: высокая концентрация компонента в смеси и хорошее разделение этого вещества с остальными веществами смеси.

Для апробации описанного метода был выбран препарат Ортофен-Здоровье форте, таблетки, покрытые оболочкой. Основной проблемой при рутинном анализе данного препарата является непостоянство оттенка оболочки.

В состав оболочки данного препарата входят красители Азорубин и Понсо 4R.

Номинальное значение отношения пиков красителей определяли по сериям препарата, наработанным для клинических испытаний.

Хроматографировали испытуемый раствор (10 таблеток препарата на 100 мл раствора) и раствор Азорубина (1,04 мг на 100 мл раствора). Хроматограмма испытуемого раствора препарата и хроматограмма раствора Азорубина приведены на рис. 1. Расчитывали содержание Азорубина в препарате. Среднее содержание из 5 параллельных измерений составило 100,5%. Дисперсия по 5 измерениям составила 0,874. RSD = 0,87 (при максимальном RSD=1,19 для 5 параллельных измерений, [1])

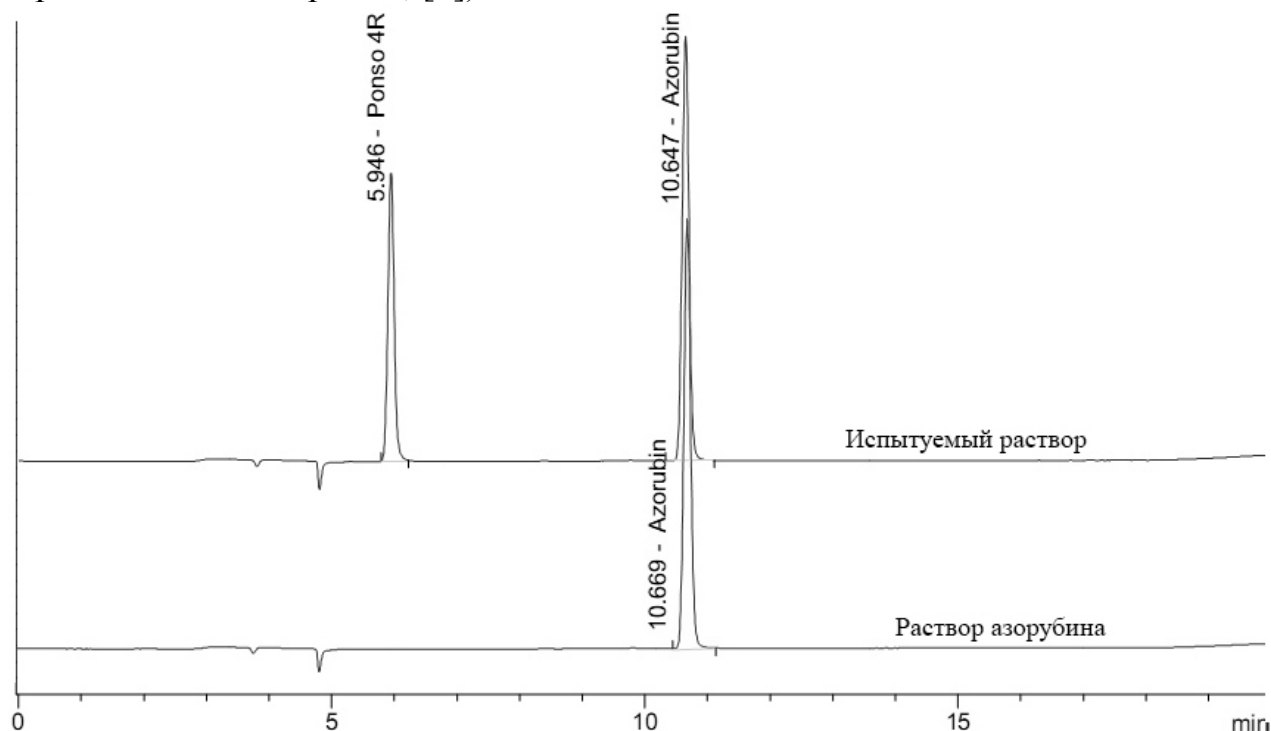


Рис. 1 Хроматограмма испытуемого раствора и раствора азорубина

Реальный средний результат количественного определения азорубина в препарате составил $A = 100,5\%$ от номинального содержания (5 параллельных измерений).

Отношение площади пика Понсо 4R к площади пика Азорубина составило 0,60; относительное время удерживания пика Понсо 4R составило 0,56 по отношению к пику Азорубина.

Выводы:

Авторами данной работы предложен новый подход к идентификации и количественному определению компонентов многокомпонентных систем, а в частности – лекарственных препаратов, позволяющий наряду с однозначной идентификацией контролировать и количественное содержание всех компонентов. Данный метод позволяет ужесточить требования к качеству лекарственных препаратов и фиксировать соотношение всех компонентов препарата, независимо от того, определяется ли данный компонент количественно или только идентифицируется его присутствие.

По полученным результатам готовятся к публикации две статьи.

[1] ГФУ 1.2, 2.2.46 (N), с. 84

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

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

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

darya.mulenko@yandex.ru

Техногенная деятельность, прогрессирующая с каждым годом влечет за собой увеличение содержания никеля в окружающей среде. Никель – необходимый микроэлемент в частности для регуляции обмена ДНК, но как любой тяжелый металл это приоритетное загрязняющее вещество, наблюдение за которым обязательно во всех средах.

Одним из наиболее используемых методов для определения никеля является атомно-абсорбционная спектроскопия. При анализе объектов, содержание никеля в которых значительно меньше его ПДК, актуальной проблемой стало повышение чувствительности аналитического сигнала. Как вариант решения этой проблемы было предложено использование поверхностно-активных веществ (ПАВ).

данной работе исследовалось влияние катионных ПАВ и их концентрации на аналитический сигнал при атомно-абсорбционном определении никеля.

Для эксперимента были выбраны следующие ПАВ : ТВИН-20, с концентрацией от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ККМ); Бридж с концентрацией от $1 \cdot 10^{-5}$ до $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л ККМ); DDSNa, с концентрацией от $2 \cdot 10^{-3}$ до $12 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($8 \cdot 10^{-3}$ моль/л ККМ); Тритон X-100, с концентрацией от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л ККМ). Были приготовлены градуировочные растворы с концентрацией ионов никеля $1 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$, $10 \cdot 10^{-4}$ (г/л). Аналогично были приготовлены растворы на основе ПАВ.

В ходе эксперимента было установлено, что наиболее значительное повышение сигнала всех четырех ПАВ наблюдается до точки ККМ, а именно: ТВИН-20 - $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; Бридж – $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; DDSNa – $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; Тритон X-100 – $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Максимальное повышение наблюдалось при использовании DDSNa (аналитический сигнал повышается в 1.2 раза).

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРОМЕТРА С ДЕТЕКТОРОМ НА БАЗЕ ПЗС-СЕНСОРА

Никитина А. Д., Фадеева И. М., Зиолковский Д. В.

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

Электронная спектроскопия в настоящее время является одним из высокочувствительных и удобных методов количественного и качественного анализа, а так же изучения кинетики реакций, сопровождающихся спектральными изменениями. Для исследования спектрального состава электромагнитных излучений в оптическом диапазоне и фотометрирования используются спектрофотометры.

На рис. 1 приведена общая схема спектрометра. Основными элементами спектрометра являются источник света, монохроматор, приемник излучения. В качестве приемника обычно используется фотоэлемент, регистрирующий интенсивность излучения выбранной длины волны.

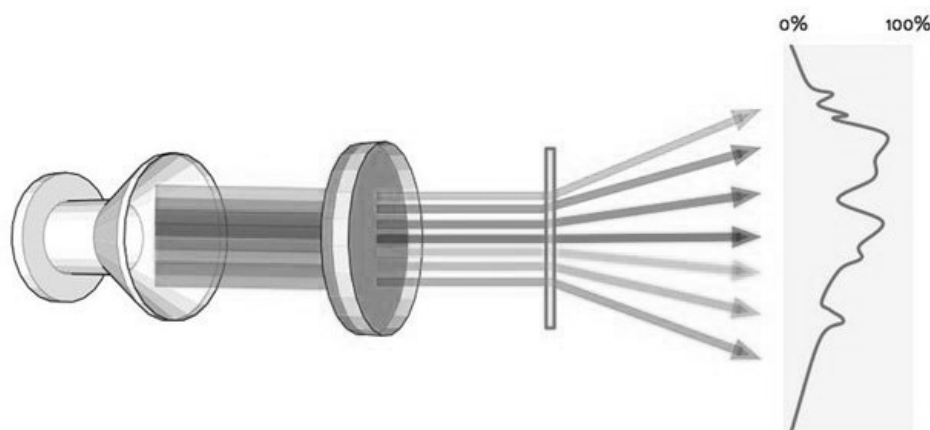


Рис. 1. Общая схема устройства спектрометра

Однако, применение спектрометров классической конструкции может иметь ограничения, связанные с низкой скоростью сканирования спектра, со сложностью их конструкции, высокой стоимостью, а так же значительными габаритами и, как следствие, малой мобильностью.

В настоящее время является возможным создание спектрофотометров с использованием сенсора на основе ПЗС-матрицы (сокр. от «прибор с зарядовой связью») в качестве приемника излучения. Такие матрицы представляют собой специализированные аналоговые интегральные микросхемы, состоящие из большого количества светочувствительных фотодиодов, выполненные на основе кремния. Преимуществами использования таких детекторов излучения являются возможность одновременного получения всего видимого спектра и его анализа в режиме реального времени, а так же их компактность. Наиболее доступные ПЗС-матрицы используются в веб-камерах.

Цель данной работы – конструирование спектрофотометра с использованием веб-камеры в качестве приемника излучения и определение его

метрологических характеристик. Одними из важнейших характеристик этих приборов являются спектральный диапазон и разрешение. На качество таковых оказывают влияние технические параметры применяемой камеры, а так же параметры дифракционной решетки.

В ходе представленной работы был построен прибор с использованием веб-камеры разрешением 720x1280 точек. В качестве монохроматора был использован фрагмент DVD-диска, выполняющий роль дифракционной решетки с периодом, равным 0.74 мкм. Были подобраны оптимальные геометрические характеристики для получения спектра наилучшего разрешения: угол между лучом света и приемником, ширина входной и выходной щелей, расстояние между выходной щелью и приемником, монохроматором и приемником. В результате с помощью прибора был получен спектр в видимом и ближнем УФ диапазонах. Определение границ спектра и калибровка шкалы проводились с использованием ртутной лампы, дающей интенсивные линии спектра излучения при длинах волн 404.65, 435.83, 546.1, 578.2 нм.

В результате работы было показано, что данный спектрофотометр при простоте и дешевизне конструкции обладает достаточными значениями основных метрологических характеристик для широкого применения в физической и аналитической химии, а скорость получения результатов измерений обуславливает возможность его применения в гораздо более широкой области по сравнению со спектрометрами классической конструкции.

ЭКСТРАКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ В ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Онищук А. В., Лецев С. М.

Белорусский Государственный университет

Onischuk@tut.by

Растворы солей в полярных органических растворителях являются перспективными экстрагентами гидрофобных органических соединений, поскольку обладают относительной экологичностью, дешевизной и возможностью сравнительно простой регенерации и повторного использования компонентов экстракционной системы.

Изучено распределение ряда ароматических углеводородов в ранее не изученных системах: н-гептан – раствор хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метиловом спирте с концентрацией соли 1 – 5 моль/л, н-гептан – раствор тозилата метилхинолиния в метиловом спирте с концентрацией соли 0,5 – 2,5 моль/л, н-гептан – раствор тозилата метилпиридиния с концентрацией соли 0,5 – 2,5 моль/л.

Табл. 1. Величины инкремента метиленовой группы и констант распределения антрацена в системах н-гептан – раствор соли в метиловом спирте

Концентрация хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия	0,0	1,0 М	2,0М	3,0 М	4,0М	5,0 М
$I_{CH_2}^*$	0,08	0,12	0,14	0,17	0,19	0,21
Антрацен	2,1	0,83	0,56	0,43	0,42	0,48
Концентрация тозилата метилхинолиния	0,0	0,5 М	1,0М	1,5 М	2,0М	2,5 М
$I_{CH_2}^*$	0,08	0,12	0,14	0,17	0,19	0,21
Антрацен	2,1	0,58	0,40	0,28	0,23	0,21
Концентрация тозилата метилпиридиния	0,0	0,5 М	1,0М	1,5 М	2,0М	2,5 М
$I_{CH_2}^*$	0,08	0,11	0,12	0,15	0,18	0,20
Антрацен	2,1	0,89	0,75	0,65	0,59	0,54

* – I_{CH_2} – критерий сольвофобного эффекта полярной фазы, определенный из данных по растворимости н-гептана в ней.

Данные, представленные в таблице, иллюстрируют усиление структурированности полярной фазы с ростом концентрации соли в растворе (рост I_{CH_2}) и одновременное падение констант распределения представителя полиароматических углеводородов – антрацена. Аналогичным образом изменяются константы распределения других исследованных полиароматических углеводородов. При этом наиболее резкое снижение

константы распределения антрацена претерпевают в системах н-гептан – раствор тозилата метилхинолина в метиловом спирте. Данные экстракционные системы приближаются по своей экстракционной способности к наиболее селективным растворителям для полиароматических углеводородов – ДМФА и ДМСО, но выгодно от них отличаются за счет возможности относительно простой регенерации компонентов системы путем отгонки метилового спирта. С ростом концентрации солевого раствора, происходит увеличение констант распределения алифатических углеводородов и одновременное их уменьшение для полиароматических углеводородов, в связи с чем растет разделяющая способность данных экстракционных систем. Наблюдаемые эффекты обусловлены специфическими сольватационными взаимодействиями между солью и полиароматическими углеводородами за счет π -комплексобразования ароматического углеводорода с катионом соли.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ГИПСУРОВОЙ КИСЛОТЫ

*Папонов Б. В., Могилевский В. Н., Пуляев С. А., Книга А. Е., Егоров Р. Б.,
Кулик А. В., Панасенко И. А., Пасько Д. А., Шевченко В. В., Жуковина А. В.,
Грицаенко С. В., Корнус И. В., Мельник В. В.*

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

MelnikViktor @rambler.ru

Среди свойств усниновой кислоты, как биологически активной, для человека наибольший интерес представляет ее антибактериальная активность, в первую очередь, в отношении грамм-положительных микроорганизмов, которая уже нашла применение в медицине: препарат бинан (натриевая соль усниновой кислоты) применяется при лечении многих заболеваний, в том числе, против туберкулеза, а также как противоожоговое средство. Способность разрушать биопленки, образуемые такими микроорганизмами, как синегнойная палочка, позволяет комбинировать их с известными антибиотиками. В последнее время появились данные, что усниновая кислота может выступать в качестве ингибитора процессов антигенезиса, что открывает для неё перспективы применения в химиотерапии опухолевых заболеваний.

Усниновая кислота титруется как одноосновная кислота, хотя она и не содержит карбоксильной группы. Кислота обладает тремя активными атомами водорода, несмотря на наличие только двух фенольных гидроксиллов. Отсюда следует, что ее ациклическая группировка содержит энольный гидроксил, обладающий сильно кислыми свойствами.

Исследование протонирования уснинат-иона $A^{\alpha-}$ осуществляли путем рН-потенциометрического титрования раствора кислоты раствором гидроксида натрия при постоянной ионной силе, которую создавали добавками солей хлоридов натрия и калия.

При отсутствии процессов полимеризации и других осложнений, учитывали равновесия:



Применяя к равновесию (1) закон действующих масс и законы сохранения, получаем расчетное уравнение:

$$\sum_{j=1}^{\alpha} (\varphi_{H_j A} f_A \beta_{H_j} I^{-j})_I (j - \alpha + \bar{n}_j) h_i^j = \alpha - \bar{n}_i \quad (2)$$

При постоянной ионной силе измеряли непосредственно: начальную концентрацию гидроксида натрия (титранта); начальную концентрацию и объем усниновой 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.

Решая уравнение (2) по способу наименьших квадратов, получаем константы протонирования и коэффициенты активности ионов и молекул усниновой кислоты.

В докладе приведены таблицы результатов исследования протонирования уснинат – иона в растворе на фоне NaCl и KCl.

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

СОРБЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ CrO_4^{2-} -ЙОНІВ НА АНІОНІТАХ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ЧАС

Романовська Н. І., Зайцев В. М., Герда В. І.

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

Сполуки Cr(VI) використовуються в машинобудівні, текстильній та лакофарбовій промисловостях. Саме ці підприємства є основним джерелом забруднення навколишнього середовища йонами шестивалентного хрому. Сполуки Cr(VI) є високотоксичними канцерогенами. Їх негативна дія на живі організми проявляється у захворюваннях шкіри та дихальних шляхів. За даними ВООЗ ГДК Cr(VI) у воді становить 0,05 мг/л.

Необхідність визначення Cr(VI) -йонів на рівні ГДК зумовлює розробку гібридних методів аналізу, що включають концентрування мікроелементів на сорбентах з різними функціональними групами та їх подальше визначення високочутливими методами. Такий підхід дає можливість інтенсифікувати пробопідготовку та аналіз різноманітних об'єктів. Застосування сорбентів на основі кремнезему з ковалентно закріпленими функціональними групами є ефективним при концентруванні та аналізі мікрокількостей екологічно небезпечних йонів. Для концентрування та виділення шкідливих аніонів перспективними сорбентами є аніонообмінники функціоналізовані четвертинними амонійними солями (ЧАС).

Серед методів визначення хромат-йонів найпоширенішими є колориметрія та спектрофотометрія, але чутливість даних методів і наявність заважаючого впливу сторонніх йонів не дозволяє виявити хромат-йони на рівні ГДК без попередньої пробопідготовки. Для інтенсифікації пробопідготовки і зменшення заважаючого впливу використовують концентрування на поверхні твердофазних сорбентів, які характеризуються хімічною та механічною стійкістю, швидким встановленням сорбційної рівноваги.

Метою даної роботи було дослідження процесу сорбційного концентрування хромат-йонів на кремнеземах функціоналізованих ЧАС у хлоридній формі: октадецилдиметиламінопропілкремнезем ($\text{SiO}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) і триметиламінопропілкремнезем ($\text{SiO}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$) та порівняти їх адсорбційні характеристики з комерційним сильноосновним аніонообмінником АВ-17.

У роботі було проведено концентрування CrO_4^{2-} на АВ-17, $\text{SiO}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Cl}^-$, $\text{SiO}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ в статичних умовах. Визначено вплив часу контакту фаз, рН середовища на ступінь вилучення Cr(VI) . Кінетичні дослідження показали, що сорбційна рівновага встановлюється за 10-15 хв для кремнеземних сорбентів і за 30 хв для АВ-17. Досліджено вплив рН середовища

на ступінь вилучення Cr(VI) при рН=2÷9 і показано, що найбільший ступінь вилучення досягається при рН від 2 до 6 з максимумом при рН=4 і становить 94 % і 95 %, відповідно, для $\text{SiO}_2\text{-N}^+\text{-(CH}_3)_3\text{Cl}^-$ і $\text{SiO}_2\text{-N}^+\text{-(CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Cl}^-$. Ступінь вилучення для АВ-17 не залежить від рН і дорівнює 82 %. Сорбційна ємність для $\text{SiO}_2\text{-N}^+\text{-(CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Cl}^-$ становить 8,34 мг/г, а для $\text{SiO}_2\text{-N}^+\text{-(CH}_3)_3\text{Cl}^-$ – 6,26 мг/г.

Отже, дослідження процесів сорбційного концентрування хромат-іонів на $\text{SiO}_2\text{-N}^+\text{-(CH}_3)_3\text{Cl}^-$, $\text{SiO}_2\text{-N}^+\text{-(CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Cl}^-$ та АВ-17 показало, що сорбенти на основі кремнезему функціоналізованих ЧАС є перспективними для концентрування Cr(VI) із розбавлених розчинів.

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ НЕРУХОМИХ ФАЗ З ПОЛЯРНОЮ ВСТАВКОЮ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНИХ ДО КЛАСИЧНИХ АЛКІЛЬНИХ ФАЗ

Сиротчук О. А.^{1,2}, Дідух І. Р.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

² Центральна лабораторія аналізу якості лікарських засобів і медичної продукції
syrotchuk@gmail.com

При аналізі фармацевтичних препаратів та субстанцій методом рідинної хроматографії найчастіше застосовуються нерухомі фази з привитими до поверхні силікагелю алкільними групами (C18,C8). Технологія виготовлення інертного силікагелю значно вдосконалилася за останні роки, що дозволило виробникам виготовляти фази з відносно інертною підложкою. Це дозволяє хроматографісту отримувати симетричні та ефективні піки для аналітів, що є органічними основами, але оскільки підложка таких фаз не бере участь у розділенні, то стає важче розділяти сполуки однакової полярності (наприклад, домішки).

Сучасний хроматографіст має справу з багатокомпонентними сумішами для розділення яких потрібні додаткові механізми взаємодії. В таких випадках доцільним є використання нових фаз, які можуть забезпечити альтернативні взаємодії. Тому метою даної роботи було порівняльне дослідження поведінки речовин різної хімічної природи в залежності від рН рухомої фази на класичних алкільних фазах C18 та фазах з полярною вставкою (англ. polar embedded).

Об'єктом вказаного дослідження були модельні розчини, що містили окремо фенілпропаноламін, парацетамол, кофеїн, хлорфеніраміну малеат. В роботі використовували рідинний хроматограф Agilent 1100 з діодно-матричним детектором, реагенти для рідинної хроматографії фірми Merck, колонки: Perfectbond ODS-HD; Symmetry C18; Zorbax XDB-18; Supelcosil LC-ABZ; Symmetry Shield RP-8; Symmetry Shield RP-18 з геометричними параметрами 150*4.6 та розміром зерна 5 мкм. Останні три – колонки з полярною вставкою.

Вплив рН рухомої фази досліджували з використанням рухомої фази 0,025 М NaH_2PO_4 в воді – ацетонітрил = 90 – 10 (об./об.) з трьома значеннями рН – 2,6;4,8;7,2 (фенілпропаноламін, парацетамол, кофеїн) та 0,025 М NaH_2PO_4 в воді – ацетонітрил = 70 – 30 (об./об.) з трьома значеннями рН – 3,0;5,0;7,5 (хлорфеніраміну малеат).

Типова картина утримування фенілпропаноламіну, кофеїну парацетамолу на C18-колонках наближено така як зображено на рис.1. Утримування всіх сполук не залежить від зміни рН. Розділення фенілпропаноламіну та парацетамолу не досягається в умовах експерименту.

Типова картина утримування цих сполук на нерухомих фазах з полярною вставкою наближено така як зображено на рис.2. При хроматографуванні на таких колонках досягається розділення між усіма піками. Утримування

парацетамолу та кофеїну практично не залежить від зміни рН. Утримування фенілпропаноламіну залежить від рН, але навіть при найвищому рН досягається розділення з парацетамолом.

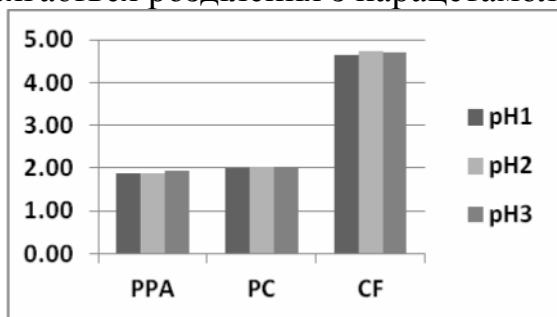


Рис.1 Фактор утримування (k) фенілпропаноламіну (PPA), парацетамолу (PC), кофеїну (CF) для значень рН1=2,6; рН2=4,8; рН3=7,2 на колонці Symmetry C18.

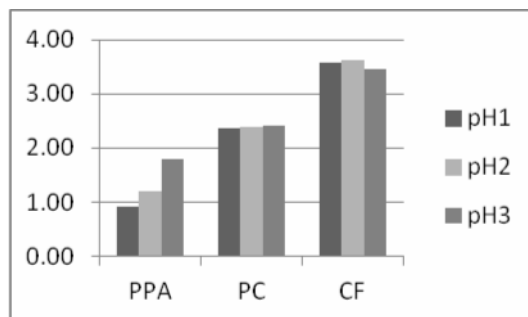


Рис.2 Фактор утримування (k) фенілпропаноламіну (PPA), парацетамолу (PC), кофеїну (CF) для значень рН1=2,6; рН2=4,8; рН3=7,2 на колонці Symmetry Shield RP-18.

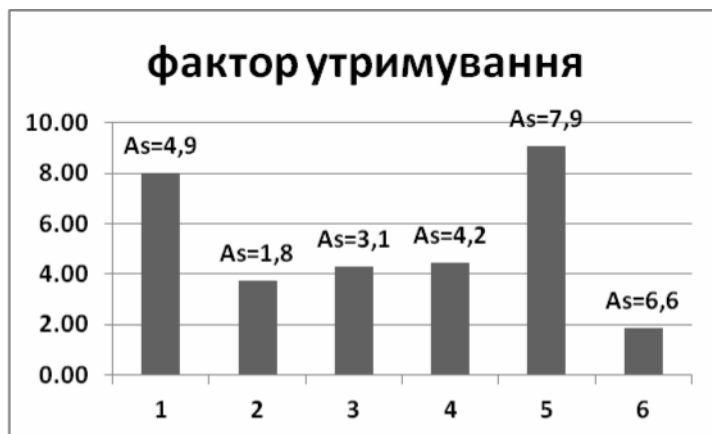


Рис.3 Фактор утримування та симетрія піку (As) для хлорфеніраміну малеату в залежності від вибору нерухомої фази: 1 – Supelcosil ABZ, 2 – Symmetry Shield RP-8, 3 – Symmetry Shield RP-18, 4 – Perfectbond ODS-HD, 5 – Symmetry C18, 6 – Zorbax XDB-18.

Поведінка хлорфеніраміну при різних значеннях рН обумовлена хімічною природою цієї сполуки (третинні аміни (хлорфенірамін) є сильнішими основами ніж первинні аміни (фенілпропаноламін)). При збільшенні рН рухомої фази спостерігалось значне збільшення утримування та збільшення асиметрії піку.

Утримування хлорфеніраміну на алкільних колонках зростає за рахунок взаємодії атом нітрогену – силаноли, а для колонок з полярною вставкою можливими є взаємодії полярна вставка – силаноли, полярна вставка – аналіт, аналіт – силаноли. На нашу думку, полярна вставка значною мірою екранує взаємодію аналіт – силаноли, тому збільшення фактора утримування на таких колонках можна пояснити збільшенням сили взаємодії аналіт – полярна вставка. Отже, перспективним є напрямок розробки методик розділення багатокомпонентних сумішей із застосуванням хроматографічних колонок з полярною вставкою, а саме Symmetry Shield RP-18 та Symmetry Shield RP-8. За рахунок полярної групи в алкільному ланцюзі, такі колонки (embedded polar) дають змогу розділяти сполуки, які складно розділити застосовуючи алкільні фази, без втрати симетрії піку.

АТОМИЗАЦИЯ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ МОДИФИКАТОРОВ В ГРАФИТОВЫХ ПЕЧАХ ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИИ

Сошникова А. Ю., Алемасова А. С., Пономаренко О. А.

Донецкий национальный университет

au_soshnicova@mail.ru

Точное определение следов алюминия необходимо при анализе питьевой воды; в крови больных, проходящих процедуру гемодиализа либо получающих лекарственные препараты, содержащие соединения алюминия и т.д. Электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия (ЭТААС) позволяет проводить анализ с высокой чувствительностью; при этом необходимое количество пробы составляет всего 0,5-1 мл и даже меньше. Актуальной задачей при ЭТААС определении следовых количеств алюминия является правильность результатов, так как сложная матрица оказывает существенное влияние, как на чувствительность, так и на сходимость результатов.

Прогнозировать возможные матричные помехи и выбирать способы их устранения возможно на основании знаний о схеме образования свободных атомов алюминия в графитовой печи. Целью данной работы являлось исследование возможных схем атомизации соединений алюминия, в том числе в присутствии органических полидентатных лигандов. Известен механизм так называемого карботермического восстановления оксидов алюминия в графитовых печах, развитый в работах Львова Б.В. Однако в более поздних работах этот механизм был оценен как не корректный.

Термодинамическое моделирование высокотемпературных процессов испарения и атомизации $Al(NO_3)_3$ подтверждает более сложную схему атомизации. При моделировании выделяют две зоны: нижняя зона сухого остатка после сушки, контактирующая с углеродом атомизатора и верхняя зона, где такой контакт отсутствует. Для обеих зон в конденсированной фазе преобладают AlN и Al_2O_3 . При этом оксид алюминия остается в конденсированной фазе вплоть до $2500^\circ C$, это свидетельствует о невозможности образования атомов алюминия из оксида. Образование свободных атомов алюминия начинается при температуре $2000^\circ C$, наряду с этим, в газовой фазе атомизатора присутствуют значительные количества Al_2O . Следует отметить, что максимально допустимые расчетная и экспериментально найденная температуры пиролиза совпадают для обеих зон.

В присутствии органических модификаторов 8-оксихинолина и 8-меркаптохинолина в газовой фазе дополнительно появляются AlC , AlC_2 , Al_2C_2 , AlS , AlS_2 , Al_2S , Al_2S_2 , что обусловлено влиянием химического состава функциональных групп органических лигандов. В присутствии 8-меркаптохинолина источником образования свободных атомов алюминия могут быть, по крайней мере, три соединения в конденсированной фазе – Al_2O_3 , AlN и Al . Сульфид Al_2S_3 и карбид Al_4C_3 присутствует в конденсированной фазе в незначительных количествах. В этой системе наблюдается повышение

содержания конденсированного алюминия, после чего происходит его испарение до свободных атомов. Наиболее интересные результаты получены для системы содержащей 8-оксихинолин. По данным моделирования преобладающим соединением в конденсированной фазе является восстановленный алюминий, что свидетельствует о повышении восстановительных свойств аналитической зоны. В газообразной фазе также преобладают свободные атомы алюминия, что предполагает максимальное значение абсорбции в данной системе.

При оптимальной температурно-временной программе в условиях температурно-стабилизированной печи с платформой определены значения характеристической массы алюминия (масса, обеспечивающая 1% поглощения или 99% пропускания, то есть $A=0,0044$), которое составило 20 пг, что несколько хуже, чем минимально возможное значение.

Возможный механизм атомизации был учтен при исследовании влияния комплексообразующих химических модификаторов на метрологические характеристики ЭТААС метода определения алюминия в сложных объектах.

СОРБЦІЙНО-ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФОРУ У ФОРМІ ГЕТЕРОПОЛІКОМПЛЕКСУ

Сумарокова Г. С., Линник Р. П., Зінько Л. С., Запорожець О. А.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
sumarokova_90@mail.ru

Фосфор є важливим біогенним елементом, який входить до складу сполук, що виконують важливу роль у біохімічних процесах – аденозинтрифосфорної кислоти, нуклеїнових кислот (ДНК й РНК). Він регулює інтенсивність фотосинтезу й росту рослин, забезпечує діяльність нервової системи тварин та людини [1]. Проте надмірний вміст сполук фосфору у водних об'єктах призводить до евтрофікації, а також знижує якість води. Отже, моніторинг вмісту сполук фосфору в природних водах залишається актуальним завданням сьогодення. Серед методів, які використовують з цією метою, найпоширенішими залишаються методики, що базуються на утворенні у кислому середовищі молібдофосфатної гетерополікислоти (ГПК) з наступним її відновленням і спектрофотометричним детектуванням утвореної “сині” [2]. Втім зазначені методики є малоприматними для аналізу вод із вмістом фосфору <40 мкг/л. До того ж ізомеризація фосфатних ГПК та псевдоколоїдний стан їхніх відновлених форм у водному розчині зумовлюють низьку стійкість аналітичної форми і, відповідно, незадовільну відтворюваність результатів аналізу. Використання хемілюмінесцентного (ХЛ) методу дає можливість підвищити чутливість визначення. Проте хемілюмінесцентне детектування в кислому середовищі за умов утворення ГПК обмежене існуючими індикаторними системами [3, 4]. Перспективним у цьому плані вбачаються комбіновані методи, що поєднують селективне вилучення сорбентом фосфату з кислого розчину у формі відновленої ГПК з наступним детектуванням ХЛ світіння, що виникає при взаємодії адсорбованого аналіту з лужним розчином ХЛ індикатора.

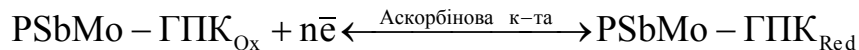
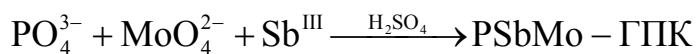
В роботі досліджено умови взаємодії іммобілізованої на поверхні модифікованого кремнезему молібдостибієвофосфатної ГПК з лужним розчином N,N-диметилбіакридиній динітрату (люцигеніну, Lc) з метою розробки комбінованої сорбційно-хемілюмінесцентної методики визначення фосфат-іонів у природних водах.

Основні етапи визначення фосфору (рис. 1) передбачають а) синтез молібдостибієвофосфатної ГПК у кислому розчині, б) відновлення її аскорбіновою кислотою, в) сорбційне вилучення ГПК модифікованим четвертинною амонієвою сіллю (ЧАС) силікагелем (ЧАС-СГ).

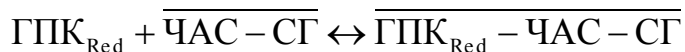
Сорбційна рівновага в системі “водний розчин відновленої ГПК – ЧАС-СГ” досягається упродовж 5 хв. Досліджено взаємодію іммобілізованої ГПК з люцигеніном залежно від концентрації ХЛ реагенту та КОН, співвідношення об'єму розчину до маси наважки сорбенту, порядку змішування компонентів гетерогенної реакції. За оптимальних умов максимальна інтенсивність ХЛ

досягається впродовж 5–10 с з моменту додавання останнього компоненту реакційної суміші (рис. 2).

Синтез відновленої молібдотибієвофосфатної ГПК у кислому розчині:



Вилучення відновленої ГПК модифікованим кремнеземом:



Взаємодія іммобілізованої ГПК з лужним розчином Lc:

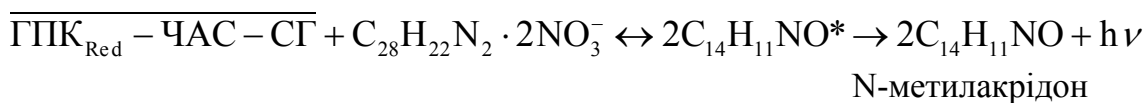


Рис. 1. Схема визначення фосфору комбінованим сорбційно-хемілюмінесцентним методом.

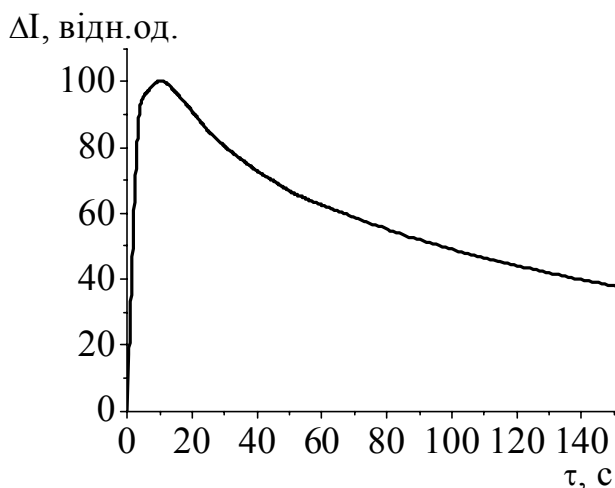


Рис. 2. Кінетична крива ХЛ реакції іммобілізованої ГПК з люцигенином.
 $C_{\text{KOH}}=0,08$ моль/л; $C_{\text{Lc}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Градувальний графік лінійний у межах концентрацій 16–78 мкг Р/л, межа виявлення, розрахована за 3σ -критерієм, становить 11 мкг Р/л. Вивчено вплив K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} на результати визначення фосфат-іонів ХЛ методом і показано перспективність застосування розробленої методики для визначення фосфору у воді.

- [1] Исидоров В.А. Экологическая химия. – СПб: Химиздат, 2001. – 304 с.
- [2] Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. – К.: Наукова думка, 2007. – 456 с.
- [3] Attiq-ur-Rehman, Yaqoob M., Waseem A., Nabi A., Khan M.A. // Intern. J. Environ. Anal. Chem. – 2010. – 90. – P. 1119–1129.
- [4] Zui O.V., Birks J.W. // Anal. Chem. – 2000. – 72. – P. 1699–1703.

УЛЬТРАЗВУК В АНАЛІЗІ ПОЛІГРАФІЧНИХ ФАРБ ТА ГАЗЕТ НА ВМІСТ ПЛЮМБУМУ ТА ХРОМУ

Белова О. О.¹, Телення Ю. В.², Подобна І. О.²

¹ Українська інженерно-педагогічна академія (м. Харків)

² Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Telepnu2013@mail.ru

Плюмбум та Хром згідно СанПін 1838-2006 відносяться до токсичних елементів. Вміст у поліграфічній продукції загального Плюмбуму не повинен перевищувати 2,9 мг/кг, рухливого – 1,5мг/кг; загального Хрому - 1,2 мг/кг, рухливого – 0,6 мг/кг [1].

Більше тридцяти років при виготовленні друкарських фарб не використовуються солі Плюмбуму, Хрому та інших токсичних елементів у якості основної речовини. У той же час, чорна друкарська фарба для газет виготовляється із сажі та друкарської оліфи. Причому, сажу отримують спалюванням нафтових продуктів, які містять домішки з'єднань свинцю, ртуті, миш'яку, хрому та інших токсичних елементів. Для отримання друкарської оліфи використовують суміш конопляної та льняної, смоляного мила, смоли і терпену, де також є домішки токсичних елементів [2]. Також хром може попадати до поліграфічної продукції через хромування деталей поліграфічного устаткування [3].

Стандартна процедура для визначення загальних Плюмбуму та Хрому у поліграфічній продукції складається з висушування та подрібнення продукції до пилоподібного стану з подальшою сухою мінералізацією протягом 3 -5 годин. В отриманому мінералізаті визначають вміст Плюмбуму та Хрому спектрофотометричним методом після екстракційного концентрування. Методики відрізняється трудомісткістю, низькою експресністю, процес аналізу займає близько 4,0-5,0 годин. При чому, більше 90 % часу займає суха мінералізація [1]. При цьому відносно стандартне відхилення отриманих результатів аналізу складає $S > 0,12$ [1].

При визначенні вмісту рухливих форм Плюмбуму та Хрому за стандартною процедурою після висушування та подрібнення продукції до пилоподібного стану, їх екстрагують дистильованою водою на протязі двох годин з використанням механічного струшувача (1 струшування за 5 секунд) [1].

Нами запропановані експресні методики визначення загальних та рухливих Плюмбуму та Хрому у поліграфічній продукції з використанням ультразвуку.

Запропоновано використовувати неповну мінералізацію – карбонізацію поліграфічної продукції на протязі 5-10 хвилин при температурі 300-350 °С. З отриманого карбонізату виготовляли водну суспензію під дією ультразвуку частотою 18-40 кГц, інтенсивністю 3-5 Вт/см². Суспензію вводили до електротермічного атомізатору ЕА-3 атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 (Німеччина) і визначали вміст Плюмбуму та Хрому електротермічним атомно-абсорбційним методом. Встановлено вплив розміру часток суспензії та

її концентрації на величину відносного стандартного відхилення результатів визначення Хрому та Плюмбуму. Досліджено дію хімічного модифікатора матриці (ХМ) на температуру піролізу при електротермічному атомно-абсорбційному визначенні даних елементів та запропоновано механізм його дії.

Показано, що найбільш ефективним з однокомпонентних ХМ є нітрат палладія. Причому останній забезпечує підвищення температури піролізу при визначенні Плюмбуму з 750 до 950 °С, Хрому з 900 до 1200 °С. Встановлено, що застосування змішаних ХМ значної переваги не дає, що пояснюється присутністю в пробі органічних речовин, при деструкції яких утворюється значна кількість водню й сажистого вуглецю, які сприяють видаленню на стадії піролізу хлоридів у вигляді легколетючих HCl і SCl і відновленню сполук елементів, завдяки високій каталітичній активності палладію, до металу, які утворюють з ним тверді розчини[4].

При використанні суспензії з розміром часток не більше 10 мкм концентрацією 2-3 мг/мл, відносне стандартне відхилення результатів визначення Плюмбуму та Хрому у поліграфічній продукції не перевищувало 0,10. Запропоновані методики дозволяють отримувати результати, що співпадають з результатами стандартних методик при більшій експресності (у 3-7 разів).

Для визначення рухливих форм Плюмбуму та Хрому після висушування та подрібнення поліграфічної продукції до пилоподібного стану, їх екстрагували дистильованою водою під дією ультразвукових коливань. В отриманому екстракті встановлювали вміст Плюмбуму та Хрому електротермічним атомно-абсорбційним методом. Для кожного виду поліграфічної продукції встановлені такі параметри дії ультразвуку, які забезпечують такіж самі результати аналізу, як і стандартна методика. При цьому, час аналізу скорочується з 2,5 – 3,0 годин до 10-15 хвилин. Недоліком запропонованого нами підходу є те, що для забезпечення достовірних результатів необхідно проводити досліди по встановленню необхідних параметрів ультразвуку не тільки для кожного виду поліграфічної продукції, але і кожного разу коли змінюється бумага, змінюється поліграфічна фарба та умови ведення поліграфічного процесу. Тобто дана експресна методика, може бути використана тільки в умовах стабільної роботи поліграфічного виробництва.

[1] Методичні вказівки до токсикологічної оцінки друкарських СанПін 1838-2006 / Під. ред. Петренко В.А.- К.: вид-во Медліт, 2006.-34 с.

[2] Коломнин П.Н. Краткие сведения по типографскому делу / Коломнин П.Н. - Издательство: Студия Артемия Лебедева, 2008.-712с.

[3] Березин Б.И. Материаловедение полиграфического производства /Березин Б.И. -М.: изд-во «книга», 2009.- 259 с.

[4] Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. / А.С.Алемасова - Донецк: Изд-во ДонГУ, 1997 – 297 с.

НОВЫЙ ПОДХОД К КЛАСТЕРИЗАЦИИ ДАННЫХ В КАЧЕСТВЕННОМ ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Холоднюк П. Я., Пушкарева Я. Н.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
soul.of.nerevar@gmail.com

Современный качественный анализ трактуется как процедура классификации объектов по их химическим, физико-химическим и другим характеристикам [1, 2]. Алгоритмы классификации «с обучением» (дискриминантный анализ, метод опорных векторов, формальное независимое моделирование аналогий классов) применяют обучающий набор образцов с известной классовой принадлежностью (обучающую выборку) для выработки классификационных правил. Алгоритмы классификации «без обучения» (метод *k*-средних, кластерный анализ) не используют обучающую выборку, но требуют *a priori* задавать число классов. Таким образом, для реализации классификационных алгоритмов как «с обучением», так и «без обучения» необходимой информацией является число классов.

В работе программно реализован алгоритм кластеризации без априорной информации о числе классов и без наличия обучающей выборки на основе объединения сети Кохонена «без обучения» и вероятностной сети «с обучением». Роль сети Кохонена заключалась в предварительной кластеризации данных с целью определения числа классов и формирования обучающей выборки для вероятностной сети; роль вероятностной сети – в получении устойчивой классификации данных. Правильность полученных классификаций оценивали с помощью процедуры перекрестной проверки достоверности – кросс-валидации.

Предложенная процедура была апробирована при классификации образцов цветков ириса (известный тестовый набор для испытания алгоритмов классификации и кластерного анализа), образцов итальянских вин (также популярный набор для тестирования алгоритмов классификации), а также модельных данных, обладающих сложной структурой.

Показано, что реализованная в работе процедура кластеризации является эффективной альтернативой известным методам кластеризации.

Авторы выражают признательность проф. Ю. В. Холину за помощь в подготовке тезисов и выполнении работы.

[1] Vlasov Yu., Legin A., Rudnitskaya A., Di Natale C., D'Amico A. Pure Appl. Chem. 2005. 77(11). P. 1965.

[2] Milman B. L. Trends Anal. Chem. 2005. 24(6). P. 493.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ИЛИДЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛЛОБЕТУЛИНА

Бабак Н. Л.¹, Гелла И. М.^{1,2}, Липсон В. В.^{1,2,3}

¹ ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

² ХНУ им. В.Н. Каразина

³ ГУ «Институт проблем эндокринной патологии
им. В.Я. Данилевского» НАМН Украины

nikolaj-babak@yandex.ru

Бетулин(1) – тритерпеноид лупанового ряда из коры березы – популярная платформа для синтеза разнообразных биологически активных соединений [1].

До начала настоящего исследования, в литературных источниках были описаны лишь несколько α,β -непредельных кетонов строения **2** [2,3], синтезированных альдольной конденсацией аллобетулона с нитробензальдегидами. Мы расширили этот ряд за счет производных **4a-l** и изучили особенности их химического поведения в реакциях восстановления, а также при взаимодействии с 1,1-бинуклеофилами и электрофилами.

Сведения об особенностях конформационного строения впервые синтезированных соединений получены на основании результатов РСИ.

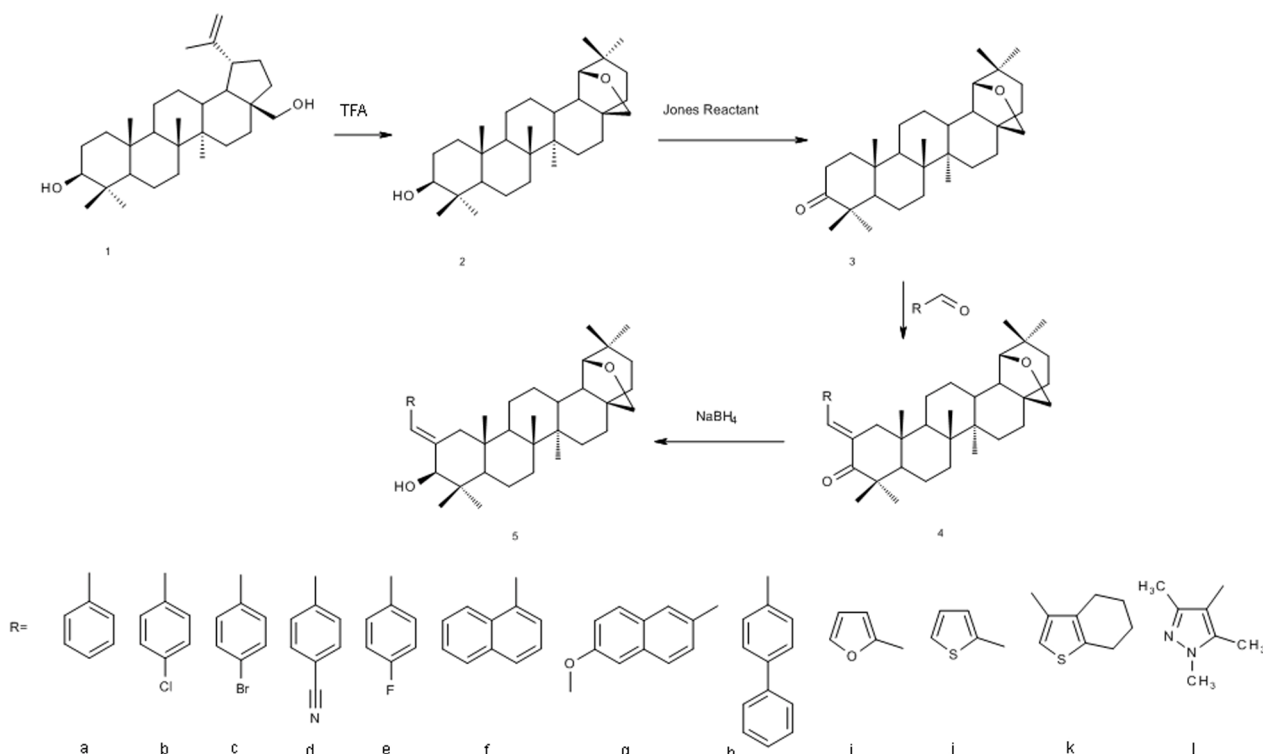


Схема 1. Синтез илиденных производных аллобетулина

[1] W. Dehaen, A.A. Mashentseva, T.S. Seitembetov. Allobetulin and Its Derivatives: Synthesis and Biological Activity. *Molecules*, 2011, 16, 2443.

Doi: 10.3390/molecules16032443.

[2] O. Dischendorfer, H. Juvan. Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie-
Über das Allobetuline. *Monatsh. Chem.*, 1930, 52, 272.

[3] D.H. Barton, A.J. Head, P.J. May. Long-range effects in alicyclic systems. II.
Rates of condensation of some triterpenoid ketones with benzaldehyde. *J. Chem.
Soc.*, 1957, 935.

ЕНАНТІОМЕРНЕ РОЗДІЛЕННЯ D_3 -ТРИСГОМОКУБУЛАМІНУ

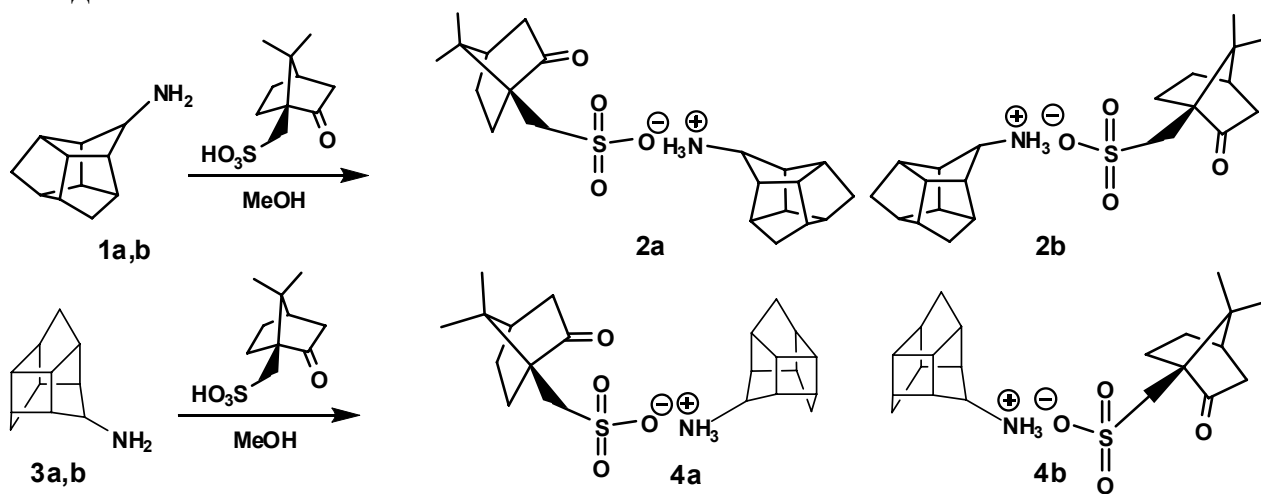
Бондаренко Н. О., Колісник К. В., Мішура А. М., Шамота Т. В., Родіонов В. М.

Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут”

drofa2010@list.ru

Енантіомерне розщеплення похідних трисгомокубанів (D_3 та C_S) залишається досить складним завданням незважаючи на наявність ряду робіт, що описують можливі шляхи отримання оптично активних сполук. Основними проблемами залишаються низькі практичні виходи, що не перевищують 60% [1] або незадовільний енантіомерний надлишок 60-70% [2]. У даному повідомленні представлено методику енантіомерного розщеплення пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундецил-4-аміну (**1**) та пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундецил-8-аміну (**3**). Аміни (**1** та **3**) отримували за стандартною методикою відновленням відповідних оксимів алюмогідридом літію в абсолютному діетиловому етері з виходом не нижче 80%. Отримані аміни (**1**, **3**) вводили в реакцію з еквімолярною кількістю (1S)-(+)-10-камфорсульфонової кислоти в абсолютному метанолі. Після видалення метанолу отримали білі кристали діастереомерної солі (**2a**, **2b** та **4a**, **4b**) з виходом 98%.



Потрійна фракційна кристалізація солі (**3a,3b** та **4a,4b**) із суміші ізопропанол:ацетон (3:7) і подальший її гідроліз 10%-вим водним розчином NaOH дозволив отримати оптично активні аміни (**1**, **3**) абсолютна конфігурація яких наразі встановлюється методом рентгеноструктурного аналізу.

[1] P. E. Eaton and B. Leipzig, J. Org. Chem. 1978, 43, 2483-2484.

[2] a) M. Nakazaki, K. Naemura and N. Arashiba, J. Org. Chem. 1978, 43, 689-692;

b) M. Nakazaki, H. Chikamatsu, K. Naemura, T. Suzuki, M. Iwasaki, Y. Sasaki and T. Fujii, J. Org. Chem. 1981, 46, 2726-2730.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА 2,5-БИС[2-(5-ФЕНИЛОКСАЗОЛ-2-ИЛ)ФЕНИЛ]-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

Ильяшенко Р. Ю., Бородин О. О., Дорошенко А. О.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
eshley16@gmail.com

Синтезирован новый стерически затрудненный люминофор (2,5-бис[2-(5-фенилоксазол-2-ил)фенил]-1,3,4-оксадиазол, **1**, рис.1) с аномально большим Стоксовым сдвигом флуоресценции (до 9500 см^{-1}), который может быть объяснен структурной, а в полярных растворителях – также и сольватной релаксацией при переходе молекулы **1** в возбужденное состояние.

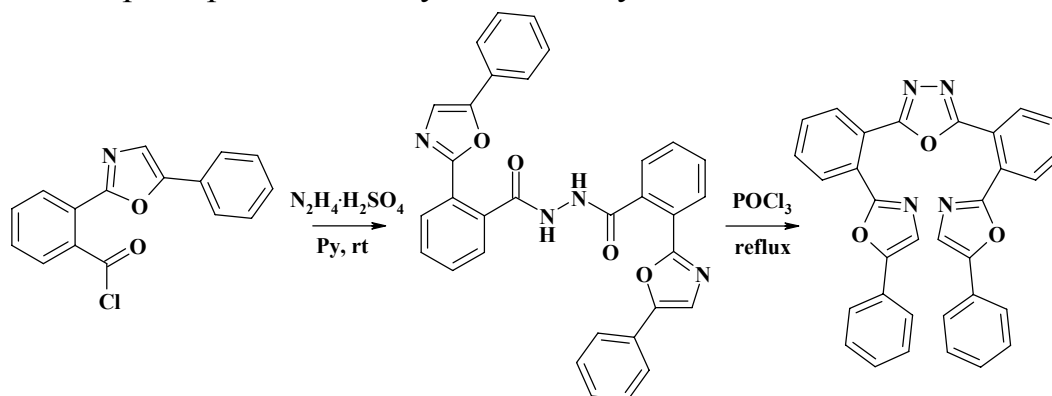
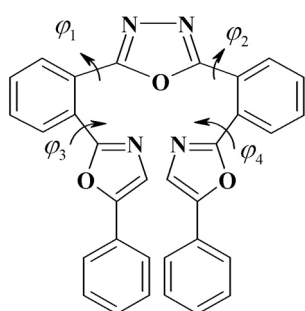


Рис.1. Схема синтеза 2,5-бис[2-(5-фенилоксазол-2-ил)фенил]-1,3,4-оксадиазола

По данным квантово-химических расчетов (метод РМ6), структурная релаксация молекулы 2,5-бис[2-(5-фенилоксазол-2-ил)фенил]-1,3,4-оксадиазола заключается в существенном уменьшении межциклических углов в состоянии S_1 (табл.1), т.о., электронно-возбужденная молекула **1** становится более плоской.



Угол	S_0	S_1
φ_1	87°	16°
φ_2	35°	31°
φ_3	28°	16°
φ_4	86°	33°

Табл.1. Торсионные углы 2,5-бис[2-(5-фенилоксазол-2-ил)фенил]-1,3,4-оксадиазола в состояниях S_1 и S_0

Известным органическим люминофором с аномально высоким Стоксовым сдвигом флуоресценции, аналогом синтезированного соединения **1**, является 1,2-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензол (*орто*-РОРОР), молекула которого при переходе в возбужденное состояние претерпевает существенное уплощение, что приводит к Стоксовым сдвигам в $\sim 8700\text{ см}^{-1}$. В отличие от *орто*-РОРОР, для соединения **1** характерна сольватофлуорохромия: при переходе от неполярных растворителей (гексан, толуол) к полярным (этанол,

ДМФА) наблюдается батохромный сдвиг полосы флуоресценции, что указывает на увеличение полярности молекулы **1** при переходе в возбужденное состояние.

Табл.2. Спектральные свойства 2,5-бис[2-(5-фенилоксазол-2-ил)фенил]-1,3,4-оксадиазола в растворителях различной природы

Растворитель	λ_a , нм	ν_a , см ⁻¹	λ_f , нм	ν_f , см ⁻¹	$\Delta\nu_{St}$, см ⁻¹	ϕ_f	τ , нс	k_f	k_d
Гексан	308	32470	416	24040	8430	0,54	2,69	$2,0 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^8$
Толуол	310	32260	428	23360	8900	0,54	2,99	$1,8 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^8$
1,2-Дихлорэтан	310	32260	433	23090	9170	0,55	3,18	$1,7 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$
1,4-Диоксан	311	32150	432	23150	9000	0,47	2,21	$2,1 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^8$
Этилацетат	312	32050	439	22780	9270	0,45	2,91	$1,5 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^8$
Ацетонитрил	312	32050	442	22620	9430	0,44	2,81	$1,6 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8$
ДМФА	314	31850	447	22370	9480	0,43	2,10	$2,0 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^8$
Этанол	315	31750	449	22270	9480	0,41	2,95	$1,4 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8$

Структурная релаксация молекул синтезированного люминофора **1** чувствительна к вязкости растворителя, что было показано при измерении спектров флуоресценции его раствора в глицерине при различных температурах (рис.2). Высокая вязкость глицерина затрудняет изменение конформации исследуемой молекулы при переходе в возбужденное состояние, поэтому в этом растворителе полоса флуоресценции располагается в более коротковолновой области спектра. Так как вязкость глицерина уменьшается при нагревании, уплотнение электронно-возбужденной молекулы **1** становится более существенным при повышении температуры глицеринового раствора, которое сопровождается батохромным сдвигом полосы флуоресценции.

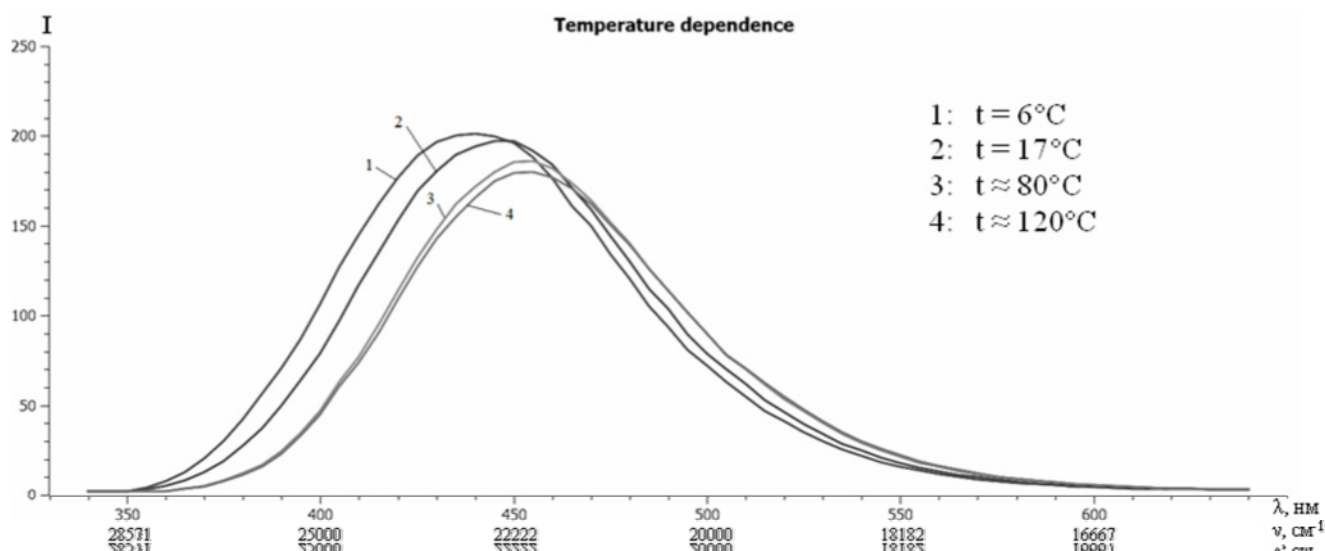


Рис.2. Зависимость спектров флуоресценции 2,5-бис[2-(5-фенилоксазол-2-ил)фенил]-1,3,4-оксадиазола от вязкости растворителя

Подкисление спиртового раствора 2,5-бис[2-(5-фенилоксазол-2-ил)фенил]-1,3,4-оксадиазола сопровождается тушением его флуоресценции и слабым гипсохромным сдвигом. По данным кислотно-основного титрования нами была оценена константа протонирования 2,5-бис[2-(5-фенилоксазол-2-ил)фенил]-1,3,4-оксадиазола в основном состоянии ($pK_a = 2,49 \pm 0,03$).

СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ ЛІПОФІЛЬНИХ РЕЧОВИН У ВОДНИХ МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ АМФІФІЛЬНОГО ПАР ЦЕТИЛПОЛІОКСИЕТИЛПІРОМЕЛІТАТУ

Бубен Р. Г., Хоменко О. І., Кудіна О. О., Будішевська О. Г., Воронов С. А.

Національний університет «Львівська політехніка»

budish@polynet.lviv.ua

Актуальною проблемою в області нанотехнологій є створення наноносіїв (наноконтейнерів) для доставки гідрофобних лікарських препаратів в патологічні клітини [1]. Відомі дослідження нанотерапевтичної доставки ліків з використанням асоціатів ПАР – міцел, везикул, ліпосом, ніосом. Такі асоціати, здатні солюбілізувати (капсулювати) ліпофільні речовини, зокрема протипухлинні препарати і збільшувати їх розчинність у водних середовищах.

Метою даної роботи було дослідження поверхневої активності амфифільного ПАР - цетил(метилдодецилоксиетил)піромелітату (Цет-ПМК-ПЕГ₅₅₀) та його здатності солюбілізувати ліпофільні водонерозчинні речовини у водних колоїдних розчинах.

Амфифільна ПАР Цет-ПМК-ПЕГ₅₅₀, яку одержували послідовною взаємодією піромелітового діангідриду (ПМДА) з цетиловим спиртом (Цет) та монометилмовим етером поліетиленгліколю з ММ 550 (МПЕГ₅₅₀), є діестером піромелітової кислоти (рис.1) [2]. Молекула Цет-ПМК-ПЕГ₅₅₀ містить ліпофільний фрагмент Цет і гідрофільний метилдодецилоксиетиленовий ланцюг МПЕГ₅₅₀.

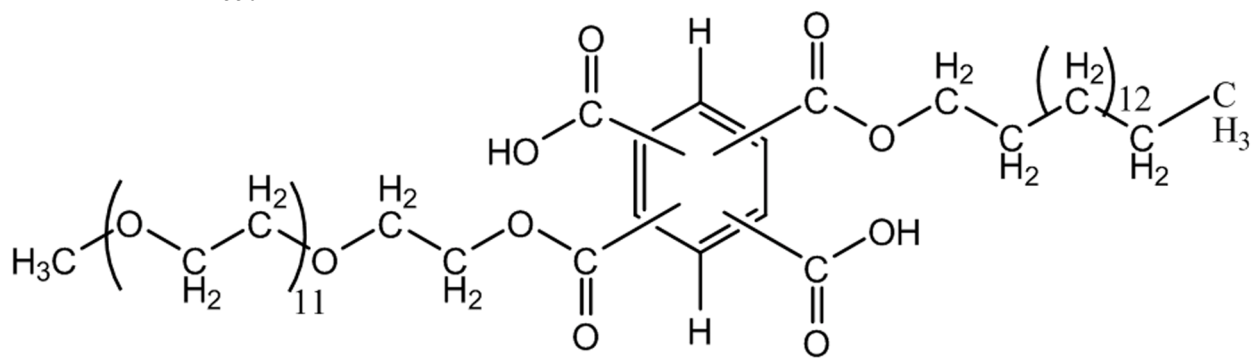


Рис. 1. Структура Цет-ПМК-ПЕГ₅₅₀

Показано, що Цет-ПМК-ПЕГ₅₅₀ розчиняється і у водному середовищі, і в органічних розчинниках, зокрема, бензолі. Встановлено, що у водних середовищах Цет-ПМК-ПЕГ₅₅₀ утворює міцели і міцелярні агрегати, які здатні солюбілізувати такі водонерозчинні речовини, як протипухлинний препарат куркумін, гексан, бензол, барвники Nile Red, судан, пірен, 1,6-дифенілгексатриєн (ДФГ).

Присутність двох карбоксильних груп у молекулі Цет-ПМК-ПЕГ₅₅₀ дозволяє регулювати поверхнево-активні властивості і ККМ величиною рН середовища.

Величину ККМ визначали декількома незалежними методами. Значення ККМ, одержане за допомогою вимірювання інтенсивності флуоресценції солубілізованої у міцелах проби ДФГ найменше – 0,003% (табл.1). ККМ, одержане вимірюванням флуоресценції солубілізованого у міцелах пірену дорівнює 0,007% (табл.1).

Величини ККМ, визначені за допомогою UV-vis спектроскопії колоїдних розчинів Цет-ПМК-ПЕГ₅₅₀ з солубілізованими водонерозчинними барвниками Nile Red та судан, а також за ізотермами поверхневого натягу, одержаними на приладі Дю-Нуї та на підставі аналізу форми краплі на приладі Contact Angle/Surface Tension Analyser наведені у табл.1.

Табл. 1. ККМ Цет-ПМК-ПЕГ₅₅₀ у водному середовищі (рН 6,5), визначені різними методами

Метод	Флуоресцентний		UV-vis спектроскопія		Ізотерми поверхневого натягу	
	ДФГ	пірен	Nile Red	судан	Дю-Нуї	за формою краплі
ККМ, %	0,003	0,007	0,004	0,015	0,24	0,04

За допомогою приладу Zetasizer Nano-ZS 90 визначено величину дзета потенціалу (ζ) колоїдних частинок (асоціатів олігомерних молекул, міцел або їх агрегатів), що утворюються у водних середовищах (рН 6,5) при різних концентраціях Цет-ПМК-ПЕГ₅₅₀ (табл. 2).

Табл. 2. ζ потенціал колоїдних частинок у водних середовищах (рН 6,5) при різних концентраціях Цет-ПМК-ПЕГ₅₅₀

C, %	0,0001	0,0003	0,001	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0
ζ , (mV)	-27.7	-20.7	-20.2	-26.5	-38.6	-38.2	-38.2	-38.9	-43.5

З табл. 2 видно, що при концентраціях Цет-ПМК-ПЕГ₅₅₀, більших за 0,003% (при рН 6,5) ζ потенціал зростає, що свідчить про утворення більших за розміром колоїдних частинок, що співпадає із значенням ККМ, визначеним флуоресцентним методом з використанням солубілізації ДФГ.

[1] Sinha R., Kim G.J., Shuming Nie et al. Nanotechnology in cancer therapeutics: bioconjugated nanoparticles for drug delivery // Mol Cancer Ther.-2006.- Vol.5.- Issue 8.-P.1909-1917.

[2] Хоменко О.І., Варваренко С.М., Воронов А.С., Кудіна О.О., Воронов С.А. Амфіфільні поверхнево-активні речовини на основі піромелітового діангідриду як емульгатори емульсійної полімеризації // Ж. Вопросы химии и химической технологии.- 2012.-№5.

ВЗАЄМОДІЯ *p*-ХЛОРФЕНІЛГЛЮКСАЛЬГІДРАТА З ТІОСЕЧОВИНАМИ

Волосяк В. В.¹, Штамбург В. В.², Аніщенко А. О.¹

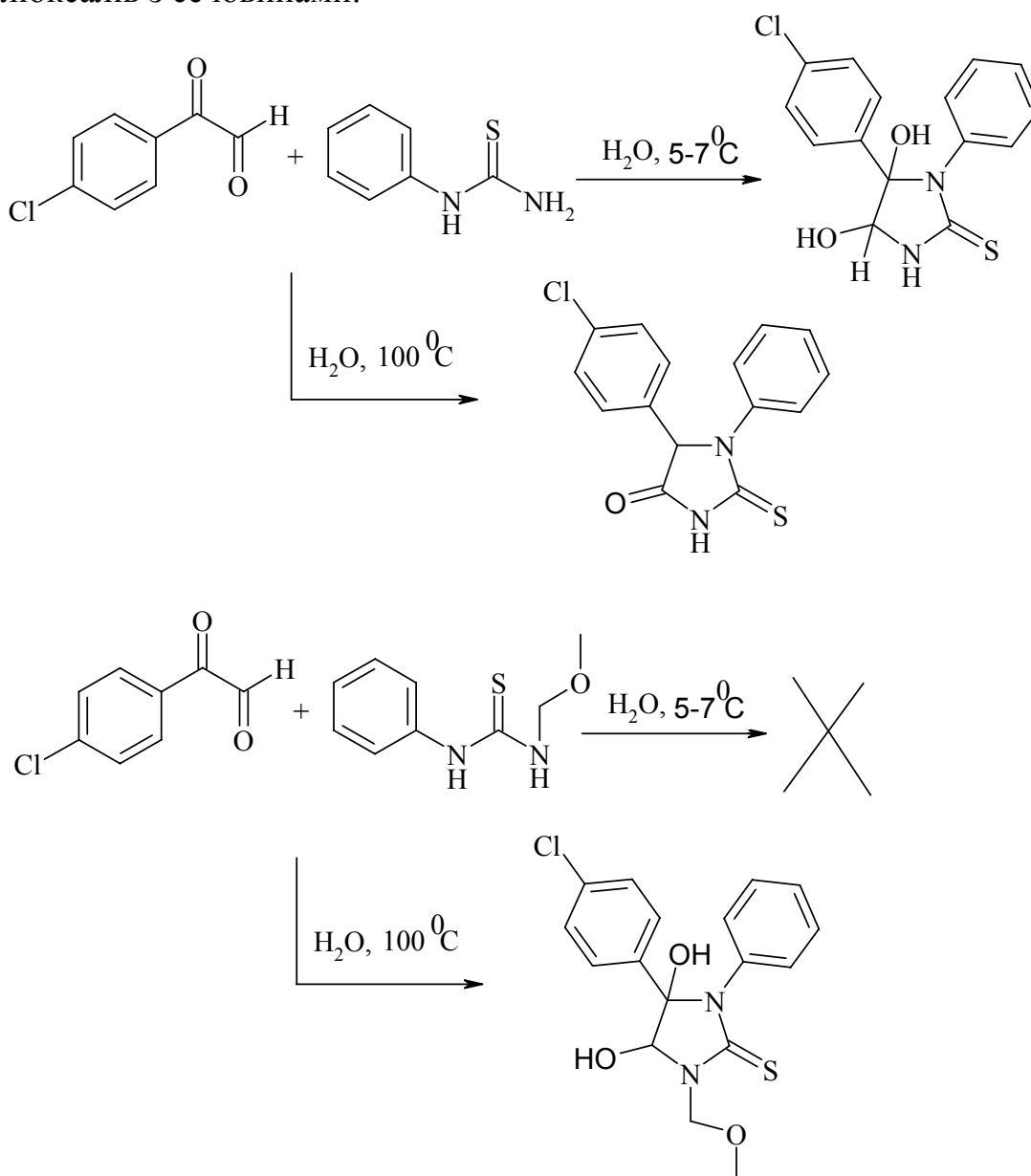
¹ Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара

² Национальный технический университет

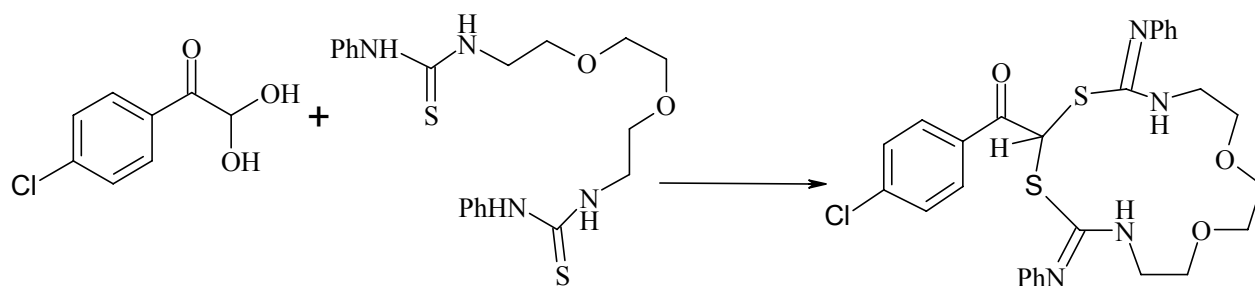
«Харьковский политехнический институт»

В літературі існує майже сформована уява про те, що арилглюксали досить однозначно реагують з тіосечовинами, утворюючи 1,5-дифеніл-2-тіооксо-4-они [1], при цьому відсутні ґрунтовні дослідження цієї реакції.

Досліджено взаємодію *p*-хлорфенілглюксальгидрату з сечовинами різної будови. Отримано дані що до напрямку та особливостей перебігу реакції арилглюксалів з сечовинами.



Утворення 5-ти звених гетероциклів не в усіх випадках може бути єдиним процесом взаємодії арилглюксалів з сечовинами.



[1] Muccioli Giulio G. Substituted 2-Thioxoimidazolidin-4-ones and Imidazolidin-2,4-diones as Fatty Acid Amide Hydrolase Inhibitors Templates / G. G. Muccioli, N. Fazio, G. K.E. Scriba, // J. Med. Chem. – 2006. – V. 49. – P. 417 – 425.

ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ НА ОСНОВІ О-НІТРОФЕНІЛІМІНУ ГЕКСАФТОРОАЦЕТОНУ

Воробей В. М.¹, Петко К. І.²

¹ Київський національний університет технологій та дизайну

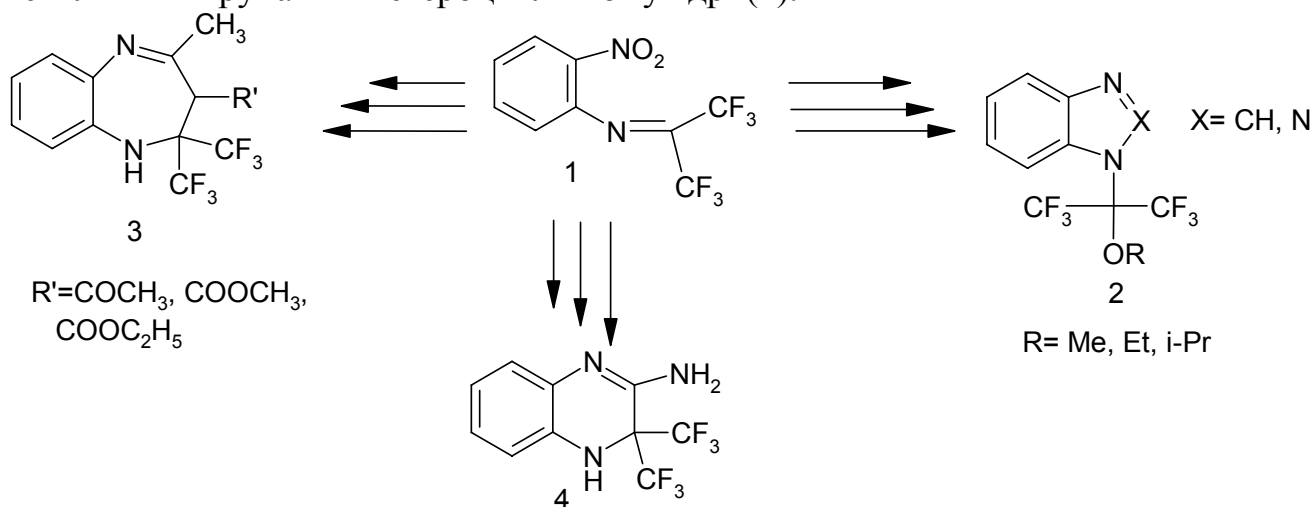
² Інститут органічної хімії НАН України

neofit.ww@gmail.com

Було розроблено методи синтезу нових фторовмісних гетероциклічних сполук, виходячи з о-нітрофеніліміну гексафтороацетону (1). Відновленням у спиртовому середовищі сполуки 1 і реакціями замикання було отримано похідні бензімідазола та бензотріазола з групою $(CF_3)_2COR$ у атома азоту (2).

Також досліджено можливість отримання бенздіазіпінового ядра. Сполуку 1 було сконденсовано з різними β -дикетонами. Отримані проміжні нітропродукти відновлювали на нікелі Ренея. Наявність карбонільної групи та аміногрупи бензольного кільця дає можливість замикати бенздіазіпінове ядро. Таким чином, було отримано похідні бенздіазіпіну з двома трифторометильними групами у гетероциклічному ядрі (3). Синтезовані сполуки (3) були передані на біологічні дослідження.

Приєднання до сполуки 1 ціанистого водню дає можливість отримати вихідний синтон для синтезу похідних 2-амінохіноксаліну з трифторометильними групами в гетероциклічному ядрі (4).



ОПТИМІЗОВАНИЙ СИНТЕЗ С4-ТРИФЛУОРОБОРАТІВ КАЛІЮ

Герасименко, М. В.,¹ Курпіль Б. Б.²

¹ Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

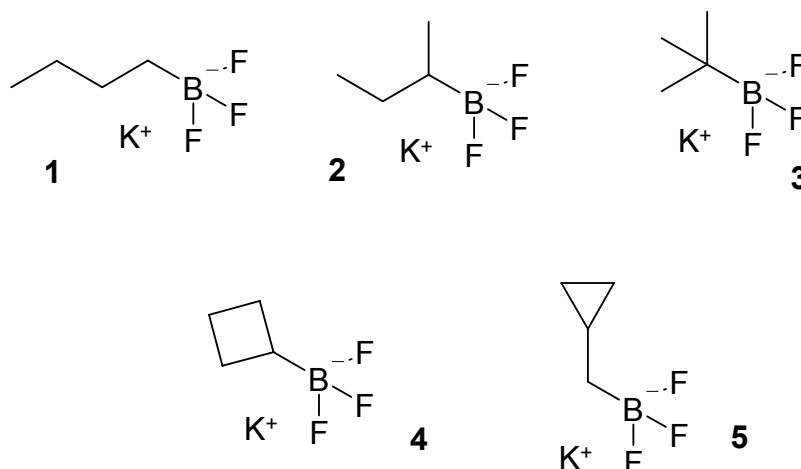
² Інститут органічної хімії НАН України

Не дивлячись на те, що органотрифлуороборати калію (RBF_3K) були відомі з 60-тих років, властивості цих кристалічних, стійких до вологі та повітря сполук, не використовувались в органічній хімії до останнього часу¹. Починаючи з дев'яностих років ці сполуки стали популярними реагентами у різноманітних реакціях, що каталізуються перехідними металами. Переважна більшість цих реагентів є похідними ароматичних, та гетеро ароматичних сполук, в той час як низькомолекулярні похідні були описані лише за останні 3-5 років.

В даній роботі були оптимізовані методи синтезу у мультиграмових кількостях флуороборатів **1**², **3**³ та **4**⁴, виходячи з комерційно доступних вихідних речовин.

Вперше цілеспрямовано був синтезований флуороборат **2**⁵ та раніше невідомий флуороборат **5**.

Структура усіх отриманих флуороборатів була доведена ¹H, ¹³C, ¹⁹F та ¹¹B ЯМР спектроскопією.



[1] R. D. Chambers, H. C. Clark, C. J. Willis, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 5298.

[2] R. Smoun, A. Rubinstein, M. Srebnik Organic & Biomolecular Chemistry, 2005, 3, 941.

[3] G. Sorin, R. Martinez Mallorquin, Y. Contie, A. Baralle, et al. Angewandte Chemie, International Edition, 2010, 49, 8721.

[4] A. Lennox, G. C. Lloyd-Jones Angewandte Chemie, International Edition, 2012, 51, 9385.

[5] S. De, C. Day, M. E. Welker Tetrahedron, 2007, 63, 10939.

7-ГІДРОКСИ-6(8)-[(ДИЕТИЛАМІНО)МЕТИЛ]-КУМАРИНИ В РЕАКЦІЯХ О- ТА N-АЛКІЛЮВАННЯ

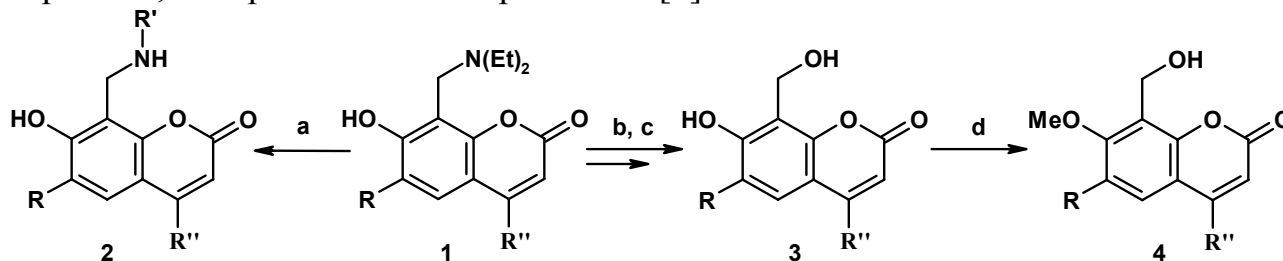
Глібов Є. К., Москвіна В. С., Хиля В. П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
glebov007@bk.ru

Кумарини та їх похідні входять до складу рослин і проявляють широкий спектр біологічної дії, багато з них використовуються у медичній практиці. Вони мають протипухлинну, протизапальну, протитуберкульозну, антиоксидантну, діуретичну, фотосенсибілізуючу дії та пригнічують активність ВІЛ-1 протеази. Біологічну активність кумаринів пов'язують з присутністю в їх структурі декількох фармакофорних центрів, таких як лактонний цикл, фенольні гідроксили та подвійний зв'язок в 3,4-положеннях. Нещодавно проведені дослідження виявили у метиламінокумаринах здатність пригнічувати розвиток хвороби Альцгеймера [1 – 3].

Дослідження останніх років підтверджують перспективність сполук даного класу в медичній хімії.

З іншого боку, підвищений інтерес до хімії основ Маніха обумовлений тим, що сполуки даного типу представляють собою легкодоступні інтермедіати для синтезу інших класів сполук – спиртів, аміноспиртів, естерів тощо. І, нарешті, основи Маніха були вивчені як потенційні біологічні агенти, як барвники, поверхнево-активні речовини [4].



a: R'NH₂, діоксан; b: Ac₂O, CH₃COOK; c: діоксан, HCl; d: Me₂SO₄, K₂CO₃, ацетон

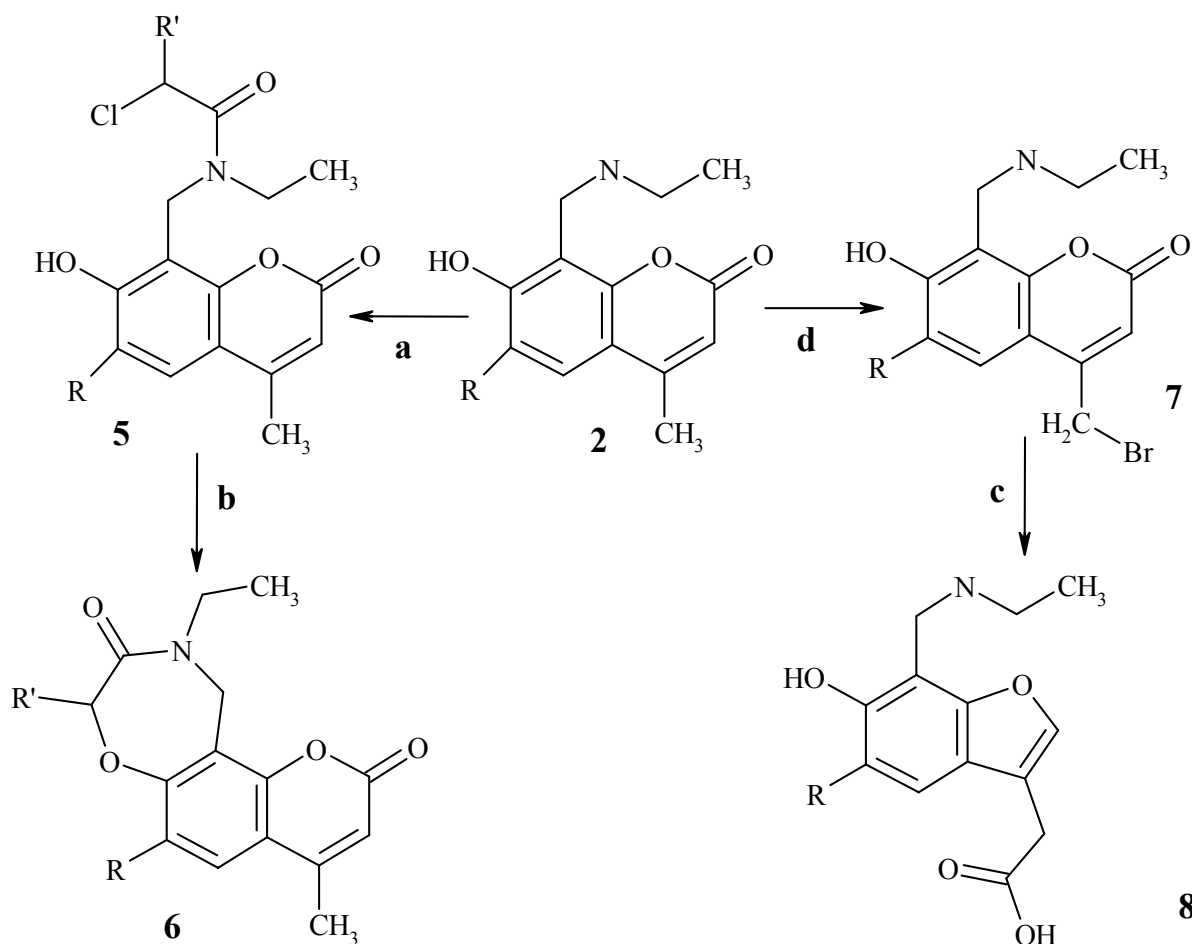
R = H, Et, Pr

R' = Alk, H

R'' = CF₃, Me, Ph

Нами отриманий ряд 7-гідроксидиетиламінометильних похідних кумаринів **1** за реакцією Маніха, використовуючи бісдиетиламінометан у якості амінометильної компоненти. Досліджені взаємодія сполук **1** з первинними амінами (отримані сполуки **2**), послідовне заміщення диетиламіногрупи на ацилокси- та гідроксигрупи (з отриманням спиртів **3**) та алкілювання сполук **3** в умовах реакції Вільямсона (отримані сполуки **4**).

При модифікації основ Маніха **2** хлорангідрідами α-хлоркислот нами були отримані сполуки **5**. Подальше нагрівання продукту реакції у піридині приводить до утворення похідних **6**. За умов радикального бромовання **2** ми отримали сполуки **7**, які при сплавленні з калій гідроксидом утворюють бензофуранові амінокислоти **8**.



a: $\text{R}'\text{CHClCO}_2\text{H}$, CH_3CN ; b: Py; c: CCl_4 , NBS; d: KOH

R' - H, Me

R - H, Et, Pr

[1] Liang, Xiao-Tian; Fang, Wei-Shuo // *Medical Chemistry of Bioactive Natural Products* 2006, p. 460.

[2] О.М. Філінська, С.В. Яблонська, Є.А. Сластья, В.К. Рибальченко. // *Современ. Пробл. Токсикол.* – 2009. – 3-4.

[3] Preet Ananda, Baldev Singha, Nirmal Singhb // *Bioorganic & Medicinal Chemistry* – 2012, p. 1175–1180.

[4] M. Tramontini. *Advances in the chemistry of Mannih bases.* // *Synthesis.* – 1973. – 703-775.

ОСОБЛИВОСТІ ВЕЛИЧИН ХІМІЧНИХ ЗМІЩЕНЬ ПРОТОНІВ У ФРАГМЕНТАХ C(O)CH₂C(O) СПЕКТРІВ ЯМР ¹H ДЕЯКИХ β-ДИКАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК

Гомза Ю. В., Мізюк В. Л., Карп'як В. В.

Львівський національний університет імені Івана Франка

homzayuriy@gmail.com

Розглянуті дані спектрів ЯМР ¹H деяких β-дикарбонільних сполук взято з літературних джерел [1, 2], дані яких є сумісними. Знайдено цікаві і не зовсім очевидні закономірності впливу ступеня розгалуження алкільних груп на величини базових спектральних параметрів ($\delta^H CH_2$) у фрагментах C(O)CH₂C(O) малонових та β-кетоестерів, а також β-дикетонів.

Зміщення у сильне поле сигналу метильних протонів ацетильного фрагменту ($\delta^H CH_3$) спостерігається при збільшенні розгалуження в алкоксильній групі в ацетатах CH₃C(O)OR:

Табл. 1. Вплив розгалуження R на $\delta^H CH_3$ (м.ч.) в ацетатах CH₃C(O)OR

R	Me	Et	Pr ⁱ	Bu ^t
$\delta^H CH_3$ (м.ч.)	2.050	2.040	2.020	1.960

У β-дикарбонільних сполуках загальної формули R¹OC(O)CH₂C(O)R² – малонових естерах (R² = OAlk) та ацетоацетатах (R² = Me) – збільшення розгалуження радикалів R¹ і R² також призводить до зміщення у сильне поле параметра $\delta^H CH_2$:

Табл. 2. Вплив розгалуження R на $\delta^H CH_2$ (м.ч.) в малонових естерах R¹OC(O)CH₂C(O)OR²

R ¹	Me	Et	Pr ⁱ	Bu ^t	Me	Et
R ²	Me	Et	Pr ⁱ	Bu ^t	Bu ^t	Bu ^t
$\delta^H CH_2$ (м.ч.)	3.398	3.360	3.296	3.180	3.300	3.270

Табл. 3. Вплив розгалуження R на $\delta^H CH_2$ (м.ч.) в ацетоацетатах CH₃C(O)CH₂C(O)OR

R	Me	Et	Bu ^s	Bu ^t
$\delta^H CH_2$ (м.ч.)	3.496	3.451	3.440	3.353

В метилалкілкетонах CH₃C(O)R спостерігаємо аналогічну залежність сигналів метильних протонів ацетильного фрагменту $\delta^H CH_3$ від ступеня розгалуження в алкільній групі R:

Табл. 4. Вплив розгалуження R на $\delta^H CH_3$ (м.ч.) в метилалкілкетонах CH₃C(O)R

R	Me	Et	Pr ⁱ	Bu ^t
$\delta^H CH_3$ (м.ч.)	2.160	2.150	2.150	2.140

Однак при переході до β -дикарбонільних сполук загальної формули $R^1C(O)C\text{H}_2C(O)R^2$ (де $R^2 = \text{Alk}$ або OAlk), поведінка сигналів метиленових протонів кетоформи у фрагментах $C(O)C\text{H}_2C(O)$ змінюється на протилежну:

Табл. 5. Вплив розгалуження R на $\delta^H C\text{H}_2$ (м.ч.) в β -дикарбонільних сполуках $R^1C(O)C\text{H}_2C(O)R^2$

R^1	Me	Bu ^t	Me	Bu ^t
R^2	Me	Bu ^t	OMe	OMe
$\delta^H C\text{H}_2$ (м.ч.)	3.612	3.741	3.496	3.576

Наведені дані отримано на основі аналізу впливу ступеня розгалуження алкільних груп на величини базових спектральних параметрів у фрагментах $C(O)C\text{H}_2C(O)$ лише для деяких β -дикарбонільних сполук. Очевидно, що стеричні ефекти тут відіграють вирішальну роль. Для формулювання остаточних висновків необхідним є проведення подальших досліджень у цьому напрямку.

[1] www.aist.go.jp.

[2] Aldrich/ACD Library of FT NMR Spectra (Pro) Data Base Window.

АНАЛІЗ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ ПАРАМЕТРІВ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ УРАЛКІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ

Гребенюк І. В., Каратєєв А. М., Гуріна Г. І.

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

Проведений аналіз складу уралкідних олігомерів, що містять рослинні олії: тунгову, лляну, соняшникову, багатоатомні спирти: гліцерин, пентаеритрит, багатоосновні кислоти та їх ангідриди: фталевий ангідрид, малеїновий ангідрид, адипінову кислоту, толуїлендіізоціанат (ТДІ) з метою визначення впливу зміни кількості олії, надлишку гідроксильних груп та кількості діізоціанату на властивості уралкідних олігомерів: в'язкість, час синтезу олігомерів та властивості покриттів: час тверднення, твердість, гідролітичну стійкість та блиск.

Встановлено, що збільшення частки поліестерної компоненти у складі олігомерів та зменшення жирності або вмісту олій з 60% до 45% при надлишку гідроксильних груп 140% та фіксованому вмісті ТДІ приводить до зменшення часу синтезу олігомерів до досягнення в'язкості 50% розчинів олігомерів в органічному розчиннику 180 с за ВЗ-246 з 6 до 4.5 годин, часу тверднення покриттів при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ з 3 до 1.5 годин, та збільшення твердості покриттів по Кенігу з 0.15 до 0.35 умовних одиниць (рис.1).

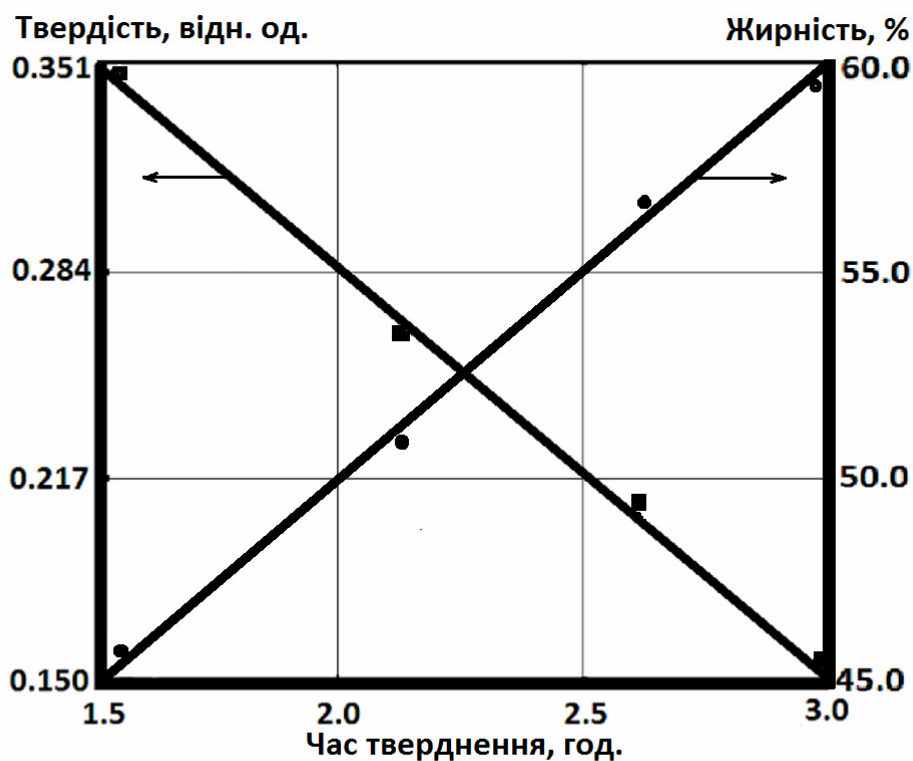


Рис.1. Залежність часу тверднення та твердості покриттів від жирності уралкідних олігомерів

З метою підвищення стабільності уралкідних олігомерів та переривання хімічних перетворень ізоціанатних груп при завершенні реакції уретанізації розроблені рекомендації по співвідношенню речовин з більшою реакційною здатністю до взаємодії з ізоціанатними групами ніж гідроксильні групи гідроксилвмісних поліестерів.

Досліджені властивості уралкідних олігомерів з різним вмістом ТДІ та різною жирністю. Виявлено збільшення блиску покриттів від 45 до 65% внаслідок збільшення кількості олій від 45 до 60% (рис.2)

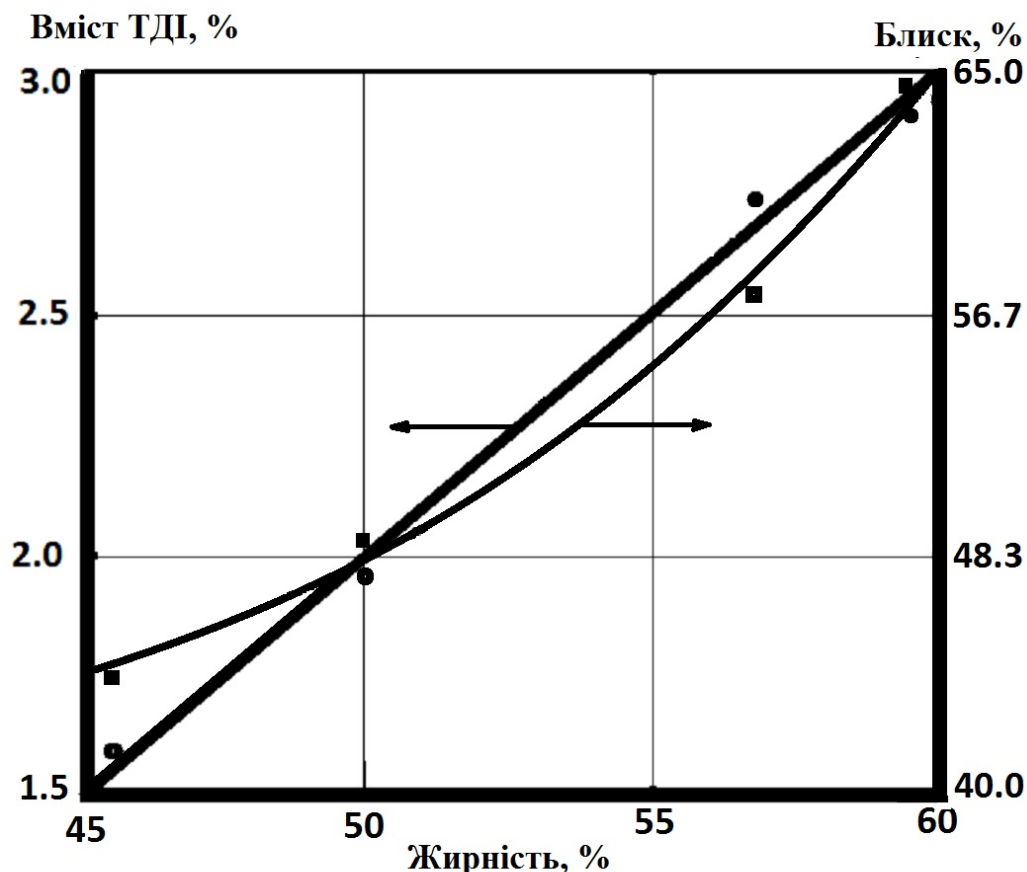


Рис.1. Залежність блиску покриттів від жирності та вмісту ТДІ в уралкідних олігомерах

Вивчено вплив жирності та вмісту ТДІ на вологопоглинання покриттів на основі уралкідних олігомерів та встановлено, що гідролітична стійкість уралкідів збігається зі стійкістю до вологи поліуретанових покриттів, а найкращі результати отримані при використанні олігомерів із жирністю 47%.

АЕРОБНА АРОМАТИЗАЦІЯ ТА КІНЕТИЧНІ АСПЕКТИ 1,4-ДИГІДРОПІРИДИНІВ У ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ Co(II)/NHPI

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

Інтерес до аеробного окиснення 1,4-дигідропіридинів (1,4-ДГП) зростає, в зв'язку з використанням цих сполук у виробництві лікарських препаратів [1] переважно серцево-судинної, радіопротекторної та антиоксидантної дії. В основі останньої лежить відновлювальна здатність 1,4-ДГП у реакції відщеплення водню під дією окисників різної природи, в тому числі і кисню повітря.

Нами була досліджена каталітична аеробна ароматизація 1,4-ДГП Ганчу в присутності $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ та N-гідроксифталіміду (NHPI) титрометричним методом. Реакцію проводили в різних розчинниках – ацетонітрилі та льодяній оцтовій кислоті при постійному перемішуванні в температурному інтервалі 20÷60 °С. Визначення концентрації продукту реакції – піридину проводили титруванням 0,001N та 0,1N стандартним оцтовокислим розчином хлорної кислоти. Контроль за ходом реакції вели за допомогою ТШХ (проявлення УФ світлом).

Виявлено, що кінетичні криві утворення піридину в реакції окиснення 1,4-ДГП мають S-подібну форму, що явно свідчить про автокаталітичний характер процесу.

Встановлено, що на швидкість реакції окиснення, яка відбувається у присутності каталітичної системи $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}/\text{NHPI}$ впливає наявність кристалізаційної вологи в складі $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, яка гальмує каталіз цього процесу, а також полярність розчинника. Каталітична суміш $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}/\text{NHPI}$, що містить зневоднену сіль кобальту (II) призводить до підвищення швидкості реакції в 7-10 разів. При переході від полярної оцтової кислоти до менш полярного ацетонітрилу швидкість реакції суттєво збільшується. Цей факт збігається із припущенням [2] про утворення комплексу іону Co (II) з NHPI у якості ліганду, який значно підвищує каталітичну активність системи, та швидкість утворення якого гальмується присутністю полярних лігандів, таких як вода або оцтова кислота.

[1] В. В. Кастрон Синтез и фармакологическая активность 1,4-дигидропиридинов / В. В. Кастрон, Р. О. Витолинь, Г. Я. Дубур // Хим. фарм. журн. – 1990. – С. 14-20.

[2] Й. Опейда Дослідження стабільності N-гідроксифталіміду в умовах реакції окиснення. / Й. Опейда, Ю. Літвінов, О. Плехов, О. Куш, М. Компанець // Вісник Львівського університету. Серія хімія. – 2010. – № 51. – С. 407-414.

ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ ХІТОЗАНУ І ДИСУКЦИНАТІВ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛІВ ЯК НОСІЇ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ

Демчук З. І., Жолобка О. Ю., Будішевська О. Г., Воронов С. А.

Національний університет «Львівська політехніка»

budish@polynet.lviv.ua

Останнім часом велику увагу дослідників, що створюють нові матеріали для медицини, біотехнології, сільського господарства, косметики, харчової промисловості тощо, привертають матеріали природного походження. Такі матеріали забезпечують біосумісність, гідрофільність, є нетоксичними, за фізичними властивостями (еластичність, механічна міцність) та є близькими до живих тканин. Одним з таких матеріалів є хітозан та його похідні. Хітозан, крім вищезначених властивостей проявляє антибактеріальні та біодеградабельні властивості, є абсорбентом важких металів та інших речовин, а його похідні, зокрема, кополімери з вінілпіролідом утворюють рН-залежні гідрогелі, здатні абсорбувати і десорбувати лікарські препарати в залежності від рН-середовища [1].

Надоліком хітозану є його нерозчинність у воді і у майже всіх розчинниках. Розчиняється хітозан лише у водних розчинах кислот унаслідок протонування і іонізації аміногруп.

Метою даної роботи є створення біодеградабельних тривимірних гідрогелів на основі похідних хітозану, які отримували його взаємодією з дисукцинатами поліетиленгліколів різної молекулярної маси (2СК-ПЕГ).

Синтез дисукцинатів поліетиленгліколів здійснювали за схемою на рис. 1.

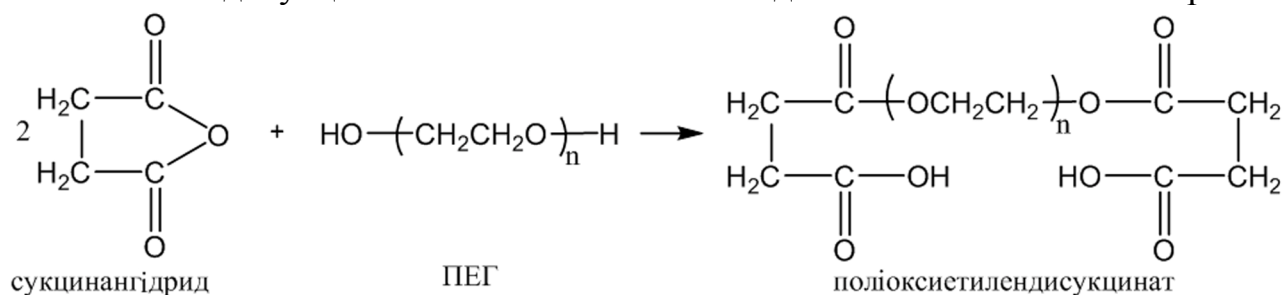


Рис. 1. Схема утворення поліоксиетилendisукцинату, де $n = 1 \div 34$

Структура одержаних 2СК-ПЕГ підтверджена ІЧ та ^1H ЯМР спектроскопією.

У воді 2СК-ПЕГ і хітозан утворюють добре розчинні адукти хітозаній-поліоксиетилendisукцинати (Хіт-2СК-ПЕГ) в результаті взаємодії аміногруп хітозану і карбоксильних груп 2СК-ПЕГ і утворення солеподібних іонних зв'язків за схемою на рис. 2.

З розчинів Хіт-2СК-ПЕГ, які одержували при різних співвідношеннях аміно- та карбоксильних груп та різній довжині ланцюгів ПЕГ у складі 2СК-ПЕГ, на підкладках формували прозорі плівки і висушували їх при кімнатній температурі. Одержання тривимірної структури ксерогелів з Хіт-2СК-ПЕГ здійснювали амідуванням амонійно-карбоксилатних груп. Реакцію утворення

амідних зв'язків проводили при термостатуванні плівок Хіт-2СК-ПЕГ за температури вище 100°C. Виділення хімічно зв'язаної води при утворенні амідного зв'язку підтверджено диференційним гравіметричним і термічним аналізом.

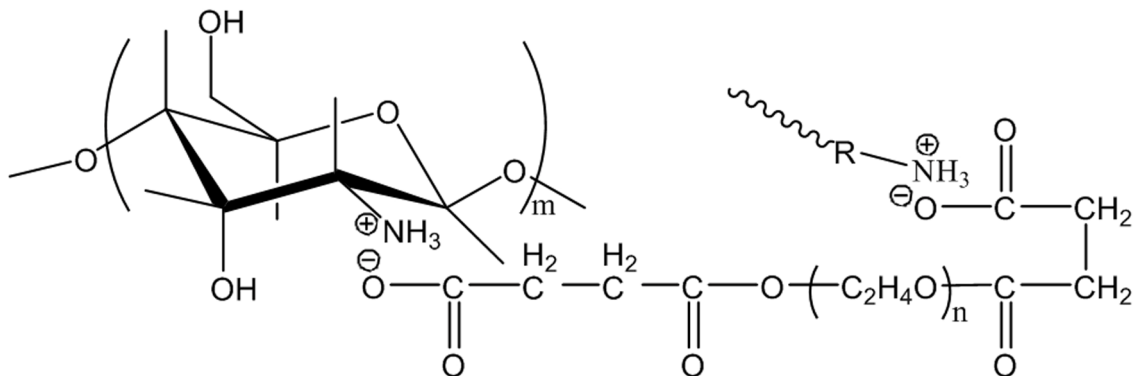


Рис. 2. Схема утворення водорозчинного адуку хітозаній-поліоксиетилендисукцинату, де R – фрагмент макромолекули хітозану

Одержані плівки ксерогелів здатні набрякати у водних середовищах. Рівноважний ступень набрякання залежить від рН та температури середовища і варіюється в межах 150-450%. Очевидно, що рН-залежність одержаних гідрогелів зумовлена наявністю аміногруп у ланках хітозану, а температурозалежність – присутністю поліоксиетиленових ланцюгів.

[1] Solomko N. Peroxide-Containing Chitosan Derivatives for Hydrogel Creation / N.Solomko, O.Budishevskaya, A.Voronov, A.Kogyt, A.Popadyuk, S.Voronov // Macromolecular Symposia.–2010.-V.298.-P.77-85.

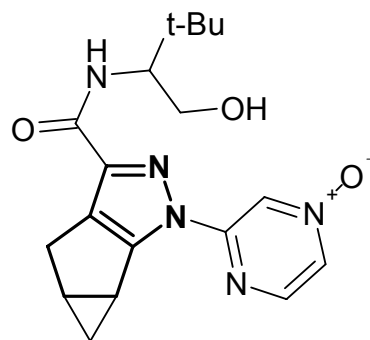
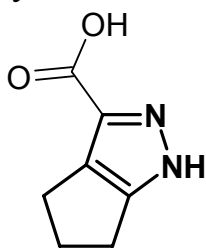
СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ 1,4,5,6-ТЕТРАГІДРОЦИКЛОПЕНТАПІРАЗОЛІВ

Дубина М. С.,¹ Курніль Б. Б.²

¹ Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

² Інститут органічної хімії НАН України

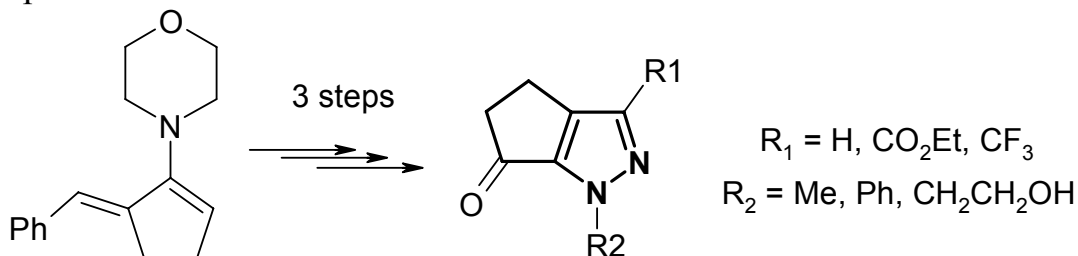
Хоча звичайні плоскі ароматичні і плоскі гетероароматичні системи завжди будуть займати своє місце в лікарській хімії, все частіше виникає необхідність в «унікальних» терапевтичних агентах. Це можуть бути аlicyclic, спряжені або біциклічні сполуки, насичені або частково насичені гетероциклічні системи. Загалом, такі структурні елементи надають сприятливі фізико-хімічні, токсикологічні та терапевтичні властивості молекул, які включають поліпшену специфічність, завдяки тривимірній структурі, в порівнянні з плоскими гетеро- або ароматичними системами. Серед таких систем можна відзначити гетероциклічну систему 1,4,5,6-тетрагідроциклопентапіразолу:



інгібітор синтезу АТФ цМНФ¹

агоніст каннабіноїдних рецепторів СВ2²

Нами було розроблено зручний та ефективний метод, який дозволяє отримувати широке коло похідних 1,4,5,6-тетрагідроциклопентапіразолу в три стадії з високими препаративними виходами, використовуючи легко доступні вихідні речовини.



[1] Semple, G. et al. *Journal of Med. Chem.*, 2008, 51, p.5101

[2] Arena Pharmaceuticals, INC. Patent: WO2012/116279 A1, 2012

СИНТЕЗ ТРЕТИННИХ ПОХІДНИХ D_3 -ТРИСГОМОКУБАНУ

*Жигadlo Є. Ю., Мітленко О. Г., Шевченко М.,
Гайдай О. В., Левандовський І. А.*
НТУУ «Київський Політехнічний Інститут»
omitlenko@gmail.com

Похідні поліциклічних каркасних вуглеводнів використовуються для лікування вірусних захворювань (грип, герпес) та захворювань нервової системи. В зв'язку з цим синтез нових каркасних сполук є одним з перспективних напрямів сучасного органічного синтезу.

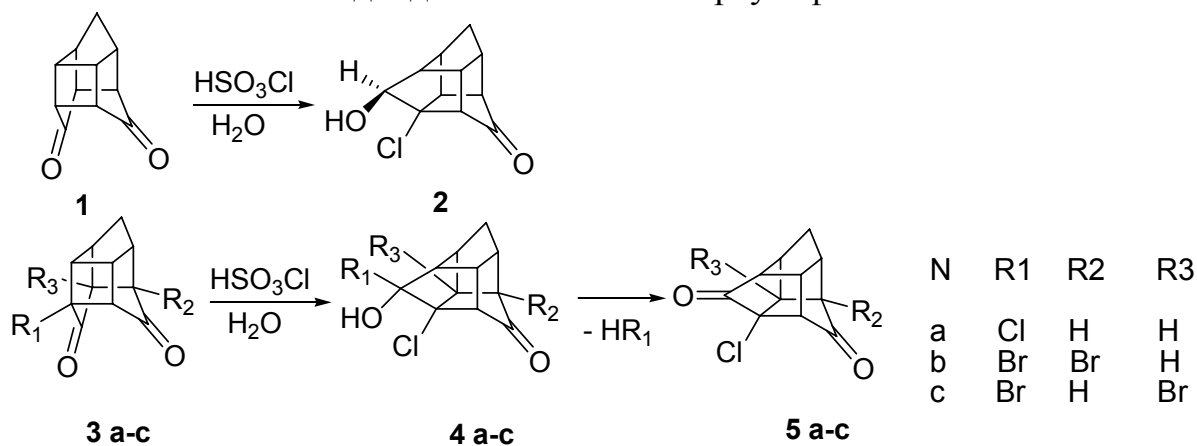
Похідні D_3 -трисгомокубану проявляють високу біологічну активність та мають меншу токсичність порівняно з лікарськими засобами на основі адамантанового каркасу. Тому розробка зручних препаративних методів функціоналізації D_3 -трисгомокубанового скелету залишається актуальною проблемою сьогодення.

Існує два можливі шляхи отримання похідних D_3 -трисгомокубану:

- безпосередня функціоналізація не заміщеної молекули цього каркасного алкану;
- селективне перегрупування похідних C_s -трисгомокубану.

Тому ми синтезували похідні дикетону Куксона (**3 а-с**) та дослідили особливості їх перегрупування під дією хлорсульфонової кислоти. (схема 1).

Схема 1. Взаємодія дикетонів 1-4 з хлорсульфоновою кислотою



[1] D.I. Sharapa, A.V. Gayday, A.G. Mitlenko, I.A. Levandovskiy, T. E. Shubina, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, – p. 2554

КОМПЛЕКСОНЫ ДЛЯ ИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ: ТЕТРАЗОЛЫ, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Звягин Е. Н.¹, Сараев В. Е.², Чебанов В. А.^{1,2}

¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

izviagin@gmail.com

В настоящее время существует серьёзная экологическая проблема, связанная с антропогенным загрязнением природы тяжёлыми металлами. В связи с этим, одной из актуальных задач современной органической химии является синтез комплексонов, образующих стабильные комплексы с ионами тяжёлых и, особенно, радиоактивных металлов. Перспективными соединениями для создания сорбирующих материалов для извлечения радиоактивных изотопов и тяжелых металлов из природных вод и жидких отходов ядерной промышленности являются производные тетразола.

Однореакторным взаимодействием азидата натрия **1**, ортометилформиата **2** и аминов **3** при кипячении в умеренно кислой среде (уксусная кислота) был получен ряд замещенных тетразолов **4**, которые могут выступать в роли комплексонов (Схема 1). При проведении синтезов не было выявлено преимуществ использования ароматических либо гетероароматических аминов.

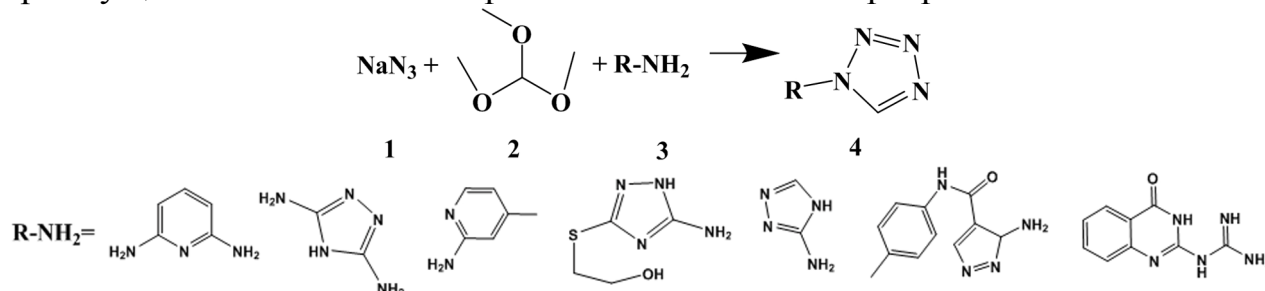


Схема 1. Синтез замещенных тетразолов

Следует отметить, что для закрепления полученных соединений на полимерной подложке, необходимо наличие линкерных (якорных) групп, примером которых служит 2-гидроксиэтильная. Нами был выполнен синтез 2-(5-амино-1,2,4-триазол-3-илтио)-этанола **5** (Схема 2), который является промежуточным продуктом в наших исследованиях, выступая в описанной выше реакции конденсации как один из аминов **3**.

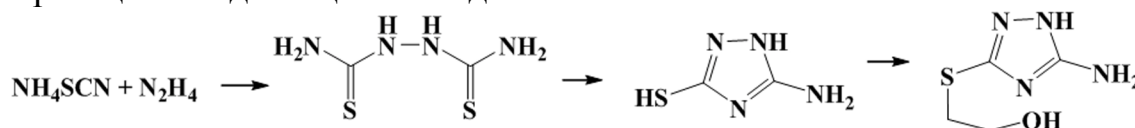


Схема 2. Синтез соединения с линкерной группой

Идентификация полученных соединений осуществлялась на основании данных спектроскопии ЯМР ¹H и масс-спектрометрии.

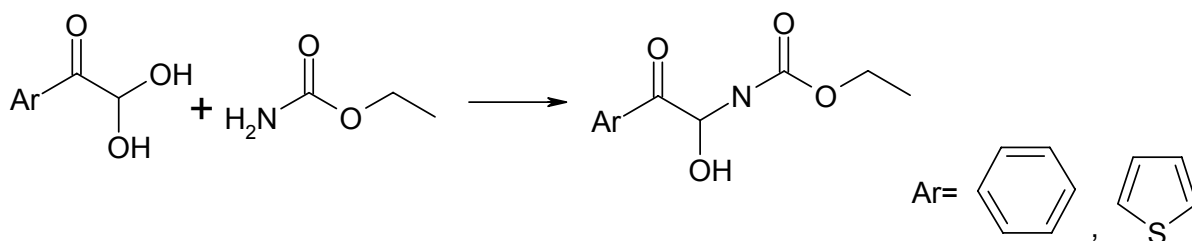
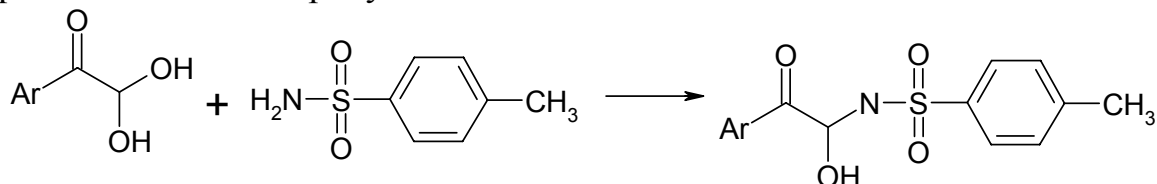
N-Cl ПОХІДНІ 1-ГІДРОКСИ-2-ОКСИСУЛЬФОНАМІДІВ

Іванов П. В.¹, Штамбург В. В.², Аніщенко А. О.¹

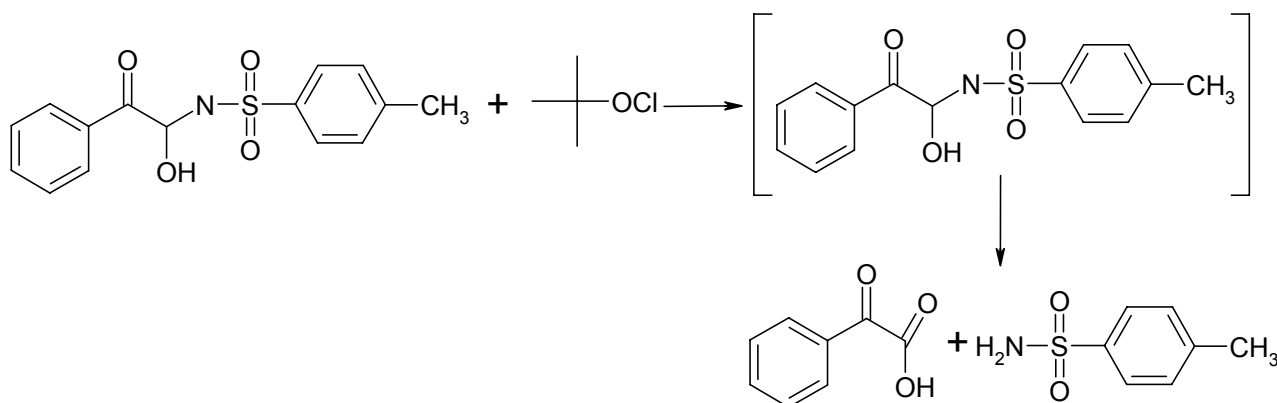
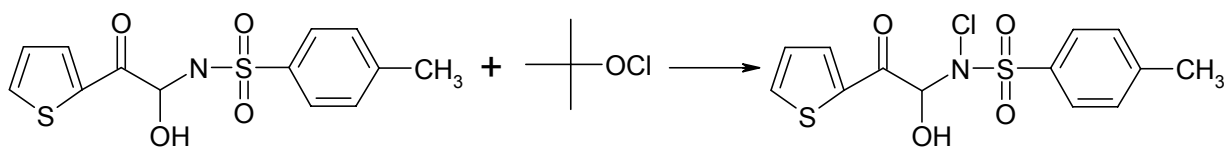
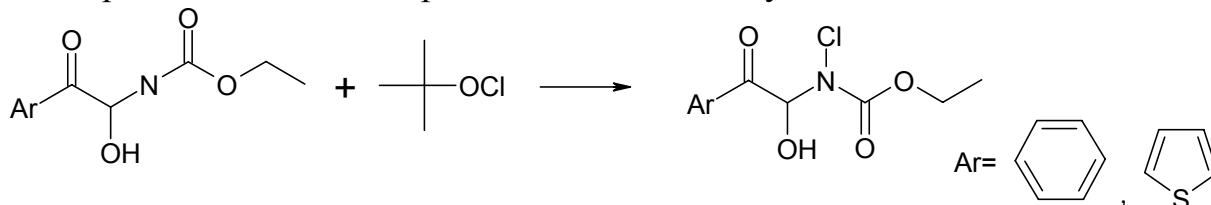
¹ Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара

² Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

Взаємодією феніл- та тієнілглюксальгідратів з тозиламідом та уретаном отримані відповідні продукти.



Отримані продукти в реакції з надлишком третбутилгіпохлориду утворюють відповідні N-Cl похідні. Стабільність отриманих N-Cl похідних є досить різною і значною мірою залежить від їх будови.



СИНТЕЗ НОВЫХ ПИРИДИНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИКЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

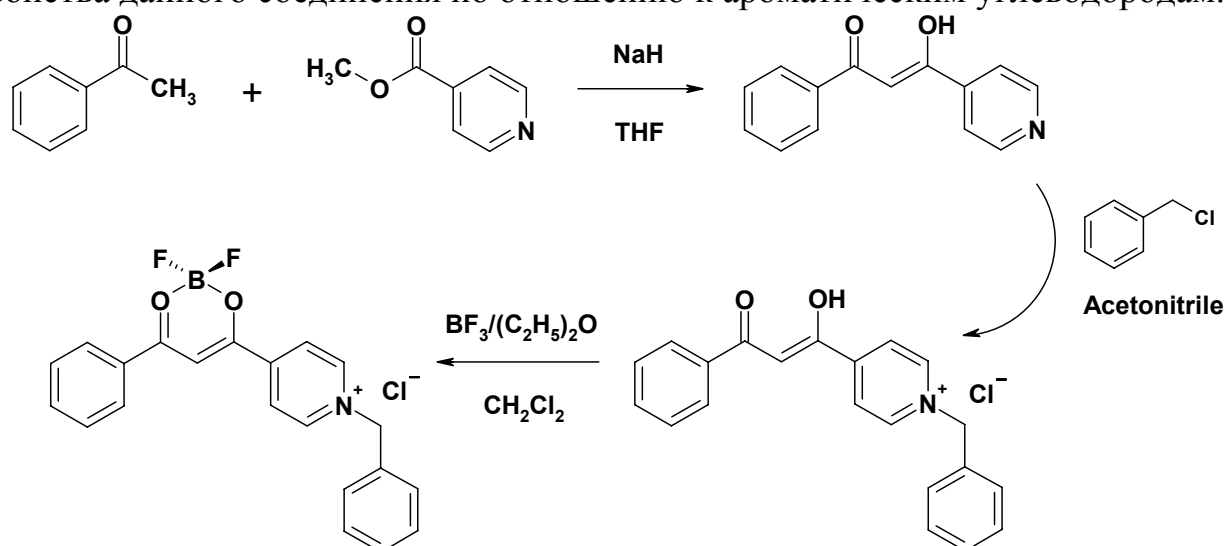
Кононевич Ю. Н.¹, Сажников В. А.², Музафаров А. М.¹

¹ Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, РФ, Москва

² Центр фотохимии РАН, РФ, Москва

kononevich.yuriy@gmail.com

Известно, что производные дикетонатов дифторида бора обладают сенсорными свойствами по отношению к ароматическим углеводородам. В продолжение работ по синтезу и исследованию фотофизических свойств новых производных дикетонатов дифторида бора [1,2] нами было синтезировано производное дикетоната дифторида бора, содержащее фрагмент четвертичной пиридиниевой соли в своей структуре, а также исследованы сенсорные свойства данного соединения по отношению к ароматическим углеводородам.



Строение полученных соединений подтверждено данными ^1H , ^{13}C , ^{19}F -ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI) и элементным анализом.

Работа выполнена при поддержке госконтракта Министерства образования и науки РФ № 02.527.11.0009.

[1] Y.N. Kononevich, I.V. Meshkov, N.V. Voronina, N.M. Surin, A.M. Muzafarov, *International Congress on Organic Chemistry*, Kazan, Russia, September 18-23, **2011**, p. 149.

[2] В.А. Сажников, А.М. Музафаров, В.Н. Копысов, В.М. Аристархов, Ю.Н. Кононевич, И.Б. Мешков, Н.В. Воронина, М.В. Алфимов. Кремнеземные наночастицы с ковалентно привитым флуорофором как супромолекулярные хеморецепторы с селективным откликом на аналиты. *Российские нанотехнологии*, **2012**, 7, 24-30.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ 2-ГІДРОКСИЕТИЛ-1,3,4-ТРИМЕТИЛЦИКЛОГЕКС-3-ЕНКАРБОКСИЛАТУ

Костів І. С., Маршалок Г. О., Ятчишин Й. Й., Маршалок О. І.

Національний університет «Львівська політехніка»

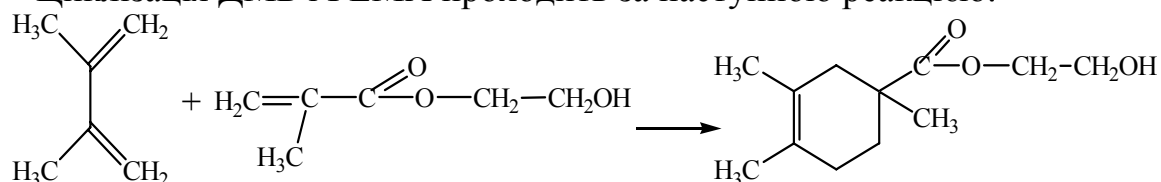
kostiv.irina@gmail.com

Естери алікілциклогексенкарбонових кислот широко використовуються для створення косметичних засобів: лосьйонів, емульсій для тіла, шампунів, денних та нічних кремів, парфумерних композицій, віддушок а також харчових ароматизаторів [1]. Широко їх застосовують як модифікатори-пластифікатори епоксидних смол, комо номери та для синтезу поліфункціональних мономерів різної будови з наперед заданим комплексом фізико-хімічних характеристик [2].

В роботі вивчена можливість одержання 2-гідроксиетил-1,3,4-триметилциклогекс-3-енкарбоксилату (ГЕТМЦГК) циклізацією 2,3-диметил-бута-1,3-дієну (ДМБ) з 2-гідроксиетилметакрилатом (ГЕМА) за реакцією Дільса-Альдера. З метою встановлення оптимальних умов одержання ГЕТМЦГК досліджено вплив температури та співвідношення вихідних реагентів на вихід цільового продукту.

Для одержання ГЕТМЦГК використовували ДМБ, синтезований каталітичною дегідратацією 2,3-диметил-2,3-бутандіолу, згідно розробленого нами способу [3] та ГЕМА марки «х.ч.».

Циклізація ДМБ і ГЕМА проходить за наступною реакцією:



Залежність виходу цільового продукту від співвідношення реагентів представлено на рис.1.

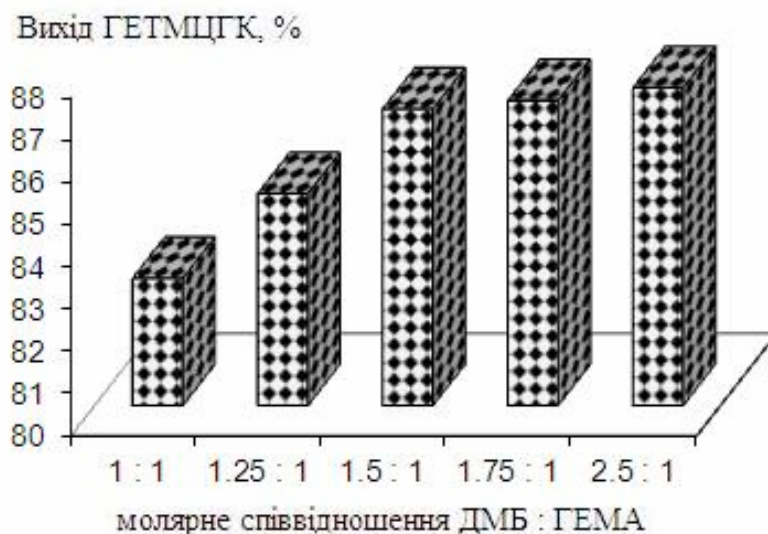


Рис.1 Залежність виходу ГЕТМЦГК від співвідношення реагентів при температурі 160°C

Встановлено, що із зростанням надлишку ДМБ від еквімолярного до півтора-кратного вихід ГЕТМЦГК збільшується від 83% до 87%. При подальшому зростанні надлишку ДМБ суттєвого збільшення виходу ГЕТМЦГК не спостерігається.

Дослідження впливу температури на вихід ГЕТМЦГК представлені на рис.2.

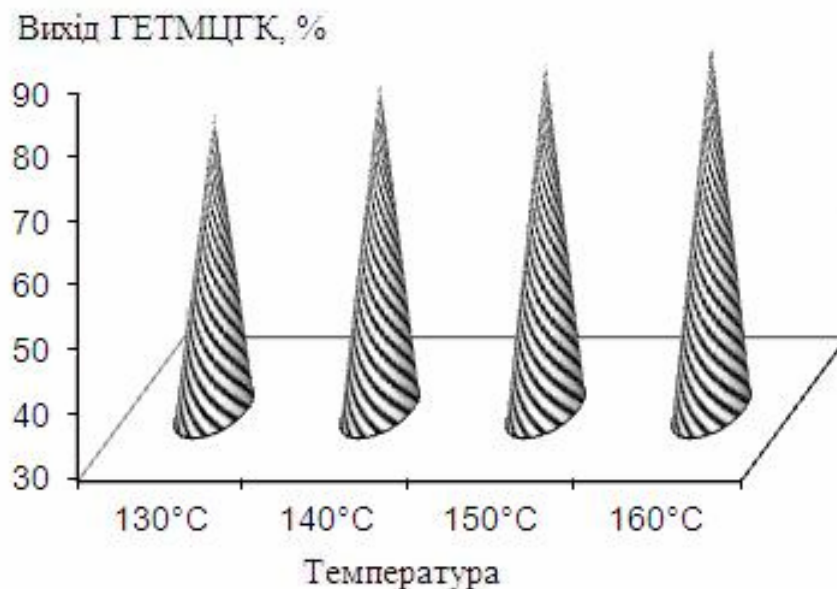


Рис.2 Залежність виходу ГЕТМЦГК від температури при молярному співвідношенні ДМБ : ГЕМА = 1.5 : 1

Встановлено, що із збільшенням температури від 130°C до 160°C при молярному співвідношенні ДМБ : ГЕМА = 1.5 : 1 вихід продукту зростає від 76% до 87% (рис.2). Подальше зростання температури на вихід цільового продукту суттєвого впливу немає, крім того використання вищих температур не рентабельне.

На основі проведених балансових синтезів визначено оптимальні умови одержання ГЕТМЦГК: температура - 160°C, молярне співвідношення реагентів ДМБ : ГЕМА = 1.5 : 1, вихід продукту - 87%.

- [1]. А.А.Петров, Н.П. Сопов / О конденсации диеновых углеводородов с метакриловой кислотой и метилметакрилатом// Журнал Общей Химии -1948– т.18, вип.10, с.1781-1788
- [2]. J. Monnin, Neuchatel: Untersuchungen uber einige enolacetate und enolather von estern der pyruvinsaure/ Schweizerische Chemische Gesellschaft 22.September 1957 in Neuenburg // Angewandte Chemie -1957 – Jahrg. - Nr.23,v.69.
- [3.] Пат. на корисну модель №46772, UA МПК С 07 С 11/00. «Спосіб одержання 2,3-диметилбутадієну» Польова І.С., Маршалок Г.О., Федевич М.Д., Шаповал П.Й., Ятчишин Й.Й., Абаджев С.С., Бюл.№1, 11.01.2010

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ 4-АРИЛ-3,5-ДИАМИНОПИРАЗОЛА И ЕГО СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРЕДШЕСТВЕННИКА

Кочанова Ю. В.¹, Янатьева Н. С.², Пендюх В. В.²

¹ Донецкий национальный университет

² Институт физико-органической и углехимии им. Л.М. Литвиненко
yuliia.kochanova@mail.ru

Диаминопиразолы используются как субстраты реакции Пикте-Шпенглера при получении различных пиразоло-[3,-4с]-изохинолинов. Однако они также привлекают внимание в качестве биологически активных соединений. Целью данной работы было изучить биологическую активность 4-арил-3,5- диаминопиразола (**1**) и его синтетического предшественника (**2**) (рис.1).

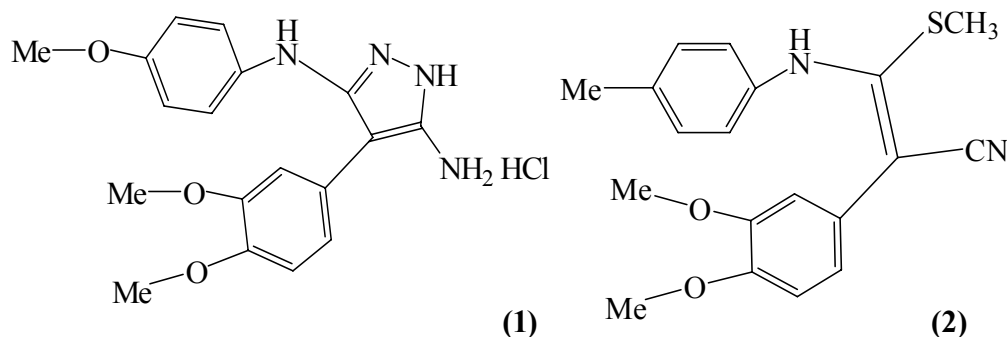


Рис. 1. 4-арил-3,5- диаминопиразол (**1**) и его синтетический предшественник (**2**)

Определение влияния химических веществ на размножение бактерий проводили денситометрическим методом по накоплению биомассы в суспензии, содержащей испытуемые соединения при концентрации от 25 до 200 мкмоль/л. В результате исследования установлено, что лишь (**1**) проявляет незначительное ингибирующее действие на рост бактерий через 24 часа культивирования, а (**2**) даже несколько активизирует размножение бактерий. Подобная тенденция сохраняется и после 48 часов культивирования.

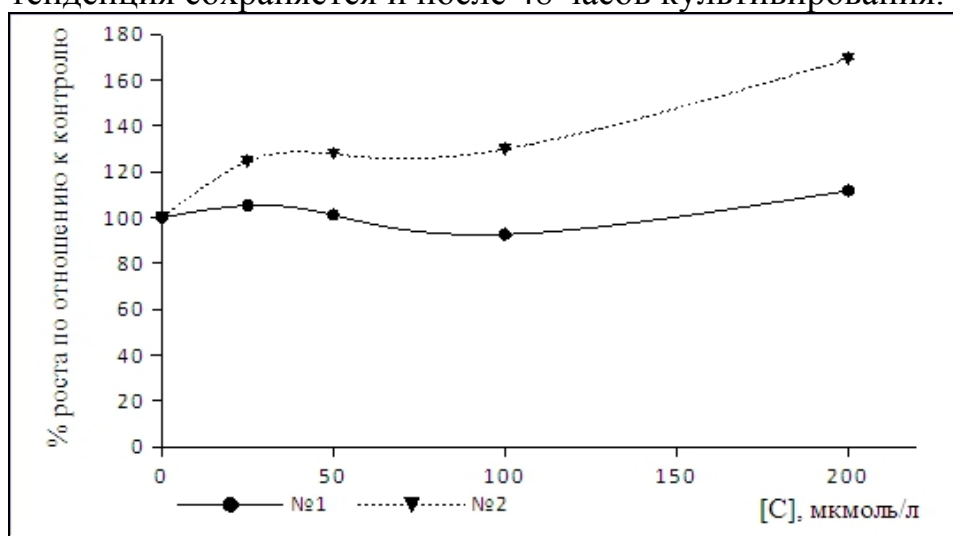


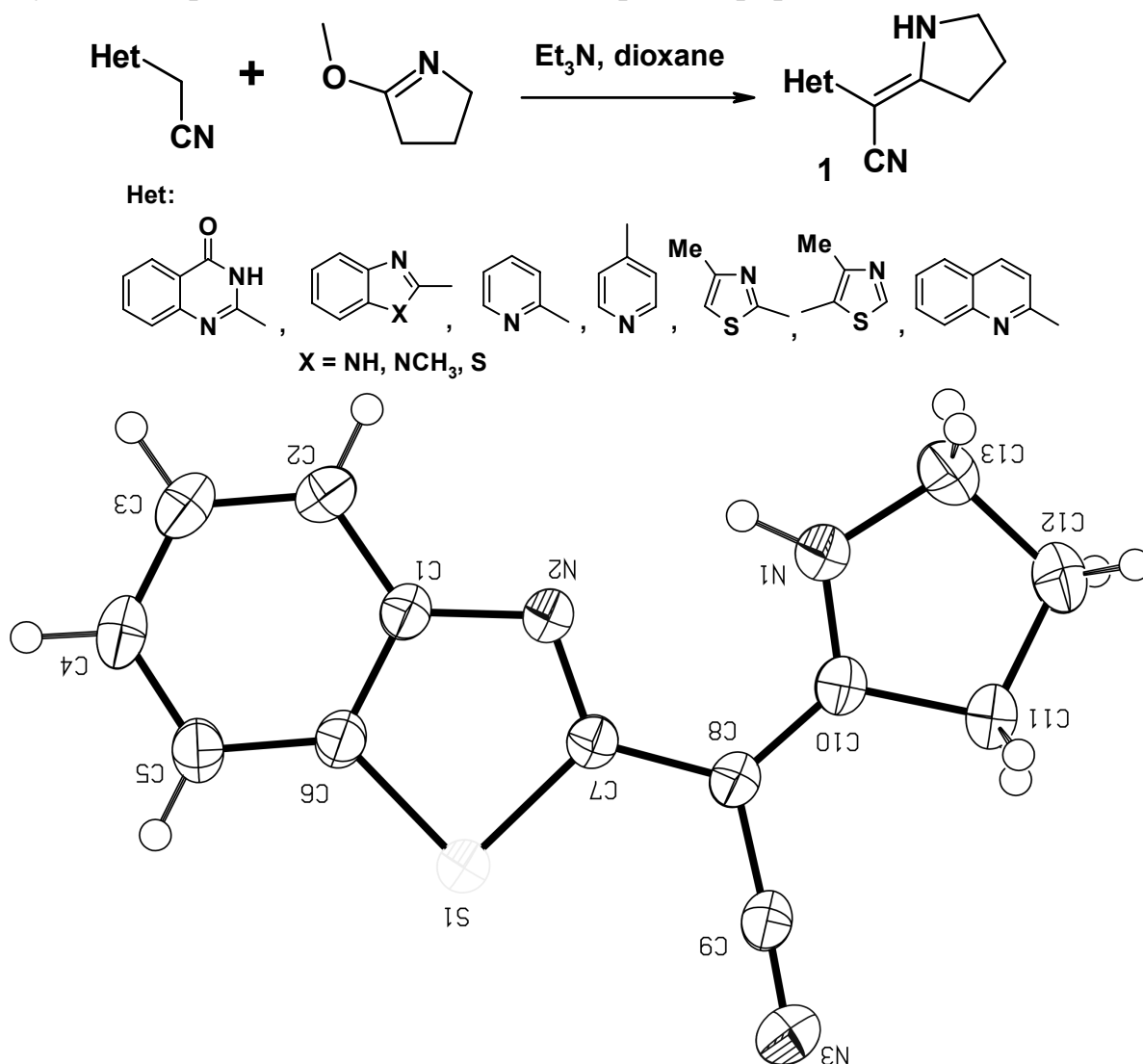
Рис.3. Прирост бактерий в присутствии соединений (**3**) и (**4**) через 24 час

СИНТЕЗ ТА ПЕРЕТВОРЕННЯ 2-ГЕТАРИЛ-2-(ТЕТРАГІДРО-1H-2-ПІРОЛІДЕН)АЦЕТОНИТРИЛІВ

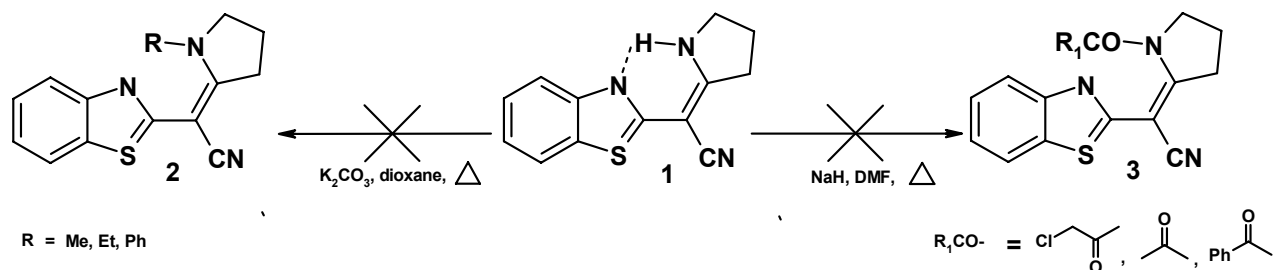
Кулешова О. О., Хиля О. В., Воловенко Ю. М.
Київський університет імені Тараса Шевченка
kuleshovochka@bigmir.net

2-Гетарил-2-(тетрагідро-1H-2-піроліліден)ацетонітрили – перспективні білдинг-блоки для органічного синтезу. Поліфункціональний характер цих сполук дозволяє цілеспрямовано їх модифікувати з метою створення фармацевтичних препаратів різносторонньої дії [1].

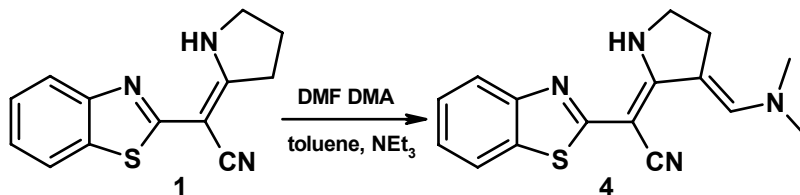
Зважаючи на широкі можливості 2-гетарил-2-(тетрагідро-1H-2-піроліліден)ацетонітрилів та їх похідних, першочерговим завданням став синтез сполук **1** з гетероциклічними замісниками різної природи:



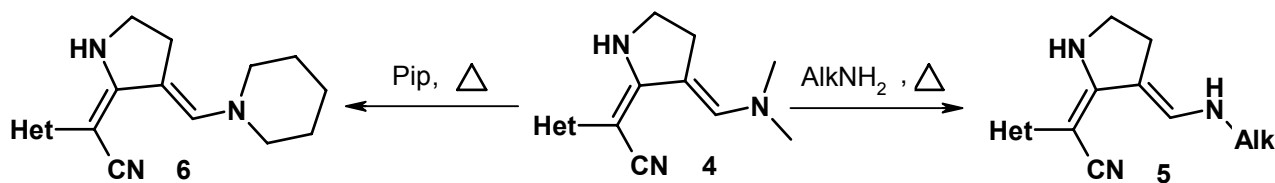
Дослідження утворених сполук фізичними методами, зокрема рентгеноструктурним аналізом, дозволило довести наявність в сполуці міцного водневого зв'язку між атомом Нітрогену гетероциклу та атомом Гідрогену піроліліденового кільця. Утворення такої псевдоароматичної структури пояснює інертність даних сполук в реакціях алкілювання та ацилювання:



Зважаючи на отримані результати, було вирішено застосувати інші підходи для модифікації гетероциклічної системи **1**. Перший – активація вторинних енамінів **1**, шляхом введення прихованої альдегідної функції:



Активована гетероциклічна система здатна вступати в реакції з нуклеофільними реагентами за трьома основними шляхами: переамінування та розкриття циклу – у випадку мононуклеофілів, а також рециклізація – у випадку бінуклеофілів. Так, при взаємодії сполуки **4** з первинними та вторинними амінами, утворюються продукти переамінування **5**, **6**.



Другий підхід передбачає використання діетилацетала *N*-метилпірролідону-2, як вихідного агента в реакціях конденсації. Це позбавляє нас від проблеми утворення водневого зв'язку та дозволяє варіювати нуклеофільні агенти з метою проведення реакцій по декільком електрофільним центрам.

Структура сполук доведена методами ЯМР 1H , ^{13}C , ІЧ, елементного аналізу та РСД.

[1] К.В. Швиденко, К.Г. Назаренко, А.А. Толмачев // ХГС 2010р., ст.67-71

РЕЦИКЛІЗАЦІЯ 1-АЛКІЛ-6-АЛКІЛТІО-5-БЕНЗОЇЛ-3-ЕТОКСИКАРБОНІЛ-1,2-ДИГІДРОПІРИДИН-2-ОНІВ ПРИ ДІЇ АЗОТОВМІСНИХ 1,4- І 1,5-ДИНУКЛЕОФІЛЬНИХ РЕАГЕНТІВ

Курмач М. М.¹, Брицун В. М.²

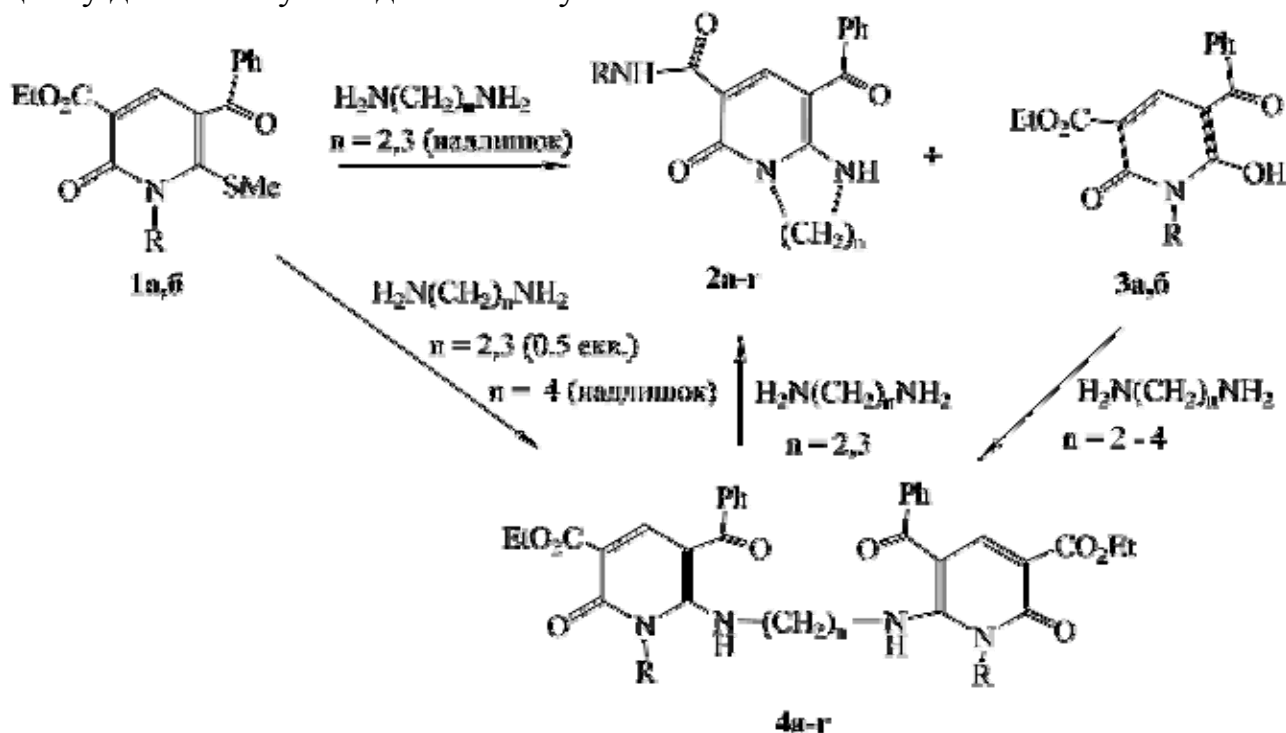
¹ Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

² Інститут органічної хімії НАН України

mazinator3710@ukr.net

Реакції рециклізації гетероциклічних сполук – це хімічні перетворення, які протікають з перебудовою гетероциклічного скелету. Важливе препаративне значення цих реакцій полягає у тому, що вони дозволяють отримати сполуки, важкодоступні іншими методами, або ж перейти від одного циклу до іншого у складних молекулах.



R = CH₃ (1,а, 2а,в, 3а, 4а,в,д), C₂H₅ (1,а, 2б,г, 3б, 4б,г)

n = 2 (2а,б, 4а,б), 3 (2в,г, 4в,г)

Нами було встановлено, що реакція сполук **1a,b** з аліфатичними діамінами (1,2-діаміноетаном і 1,3-діамінопропаном) в безводному ізопропанолі перебігає з рециклізацією (при наявності надлишку нуклеофільного реагенту) і утворенням сполук **2a-g**, або з утворенням проміжного продукту - N,N'-ди(1'-алкіл-5'-бензоїл-2'-оксо-3'-етоксикарбоніл-1',2'-дигідропіридин-6'-іл)-1,2-діаміноетанів(1,3-діамінопропанів) **4a-g** (при еквімолярній кількості вихідних реагентів). Наявність води у розчиннику сприяє гідролізу **1a,b** до **3a,b**.

СИНТЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В РЯДУ ПОХІДНИХ 3-БЕНЗИЛКСАНТИНУ

Левіч С. В., Михальченко Є. К.

Запорізький державний медичний університет
rshlevas@gmail.com

Похідні ксантину виявляють широкий спектр біологічної активності (антиоксидантна, діуретична, протизапальна, аналгетична, гіполіпідемічна тощо) та є зручними синтонами для хімічної модифікації [1,2].

В минулих роботах нами був описаний синтез 3-бензилксантиніл-8-метилтіоацетаної кислоти та показана висока антиоксидантна активність її водорозчинних солей [3,4].

Згідно [3,4] методика синтезу кислоти (стадії Ia-IIIa) включала сплавляння 1-бензил-5,6-діамінопіримідин-2,4-діону **1** з гліколевою кислотою (стадія Ia) з урахуванням попередніх даних дериватографічного аналізу, що дозволили визначити оптимальні умови проведення реакції, наступне хлорування одержаного 3-бензил-8-гідроксиметилксантину **2** (стадія IIa) та взаємодію отриманого хлорометильного похідного **3** з тіоацетатною кислотою (стадія IIIa) (рис. 1). Наступні хімічні перетворення, як по 7 так і по 8 положенню, проводили після попередньої естерифікації кислоти **4**.

Метою нашої роботи було розробка альтернативного, більш простого методу синтезу ксантиніл-8-метилтіоацетатної кислоти та її *n*-пропілового естеру.

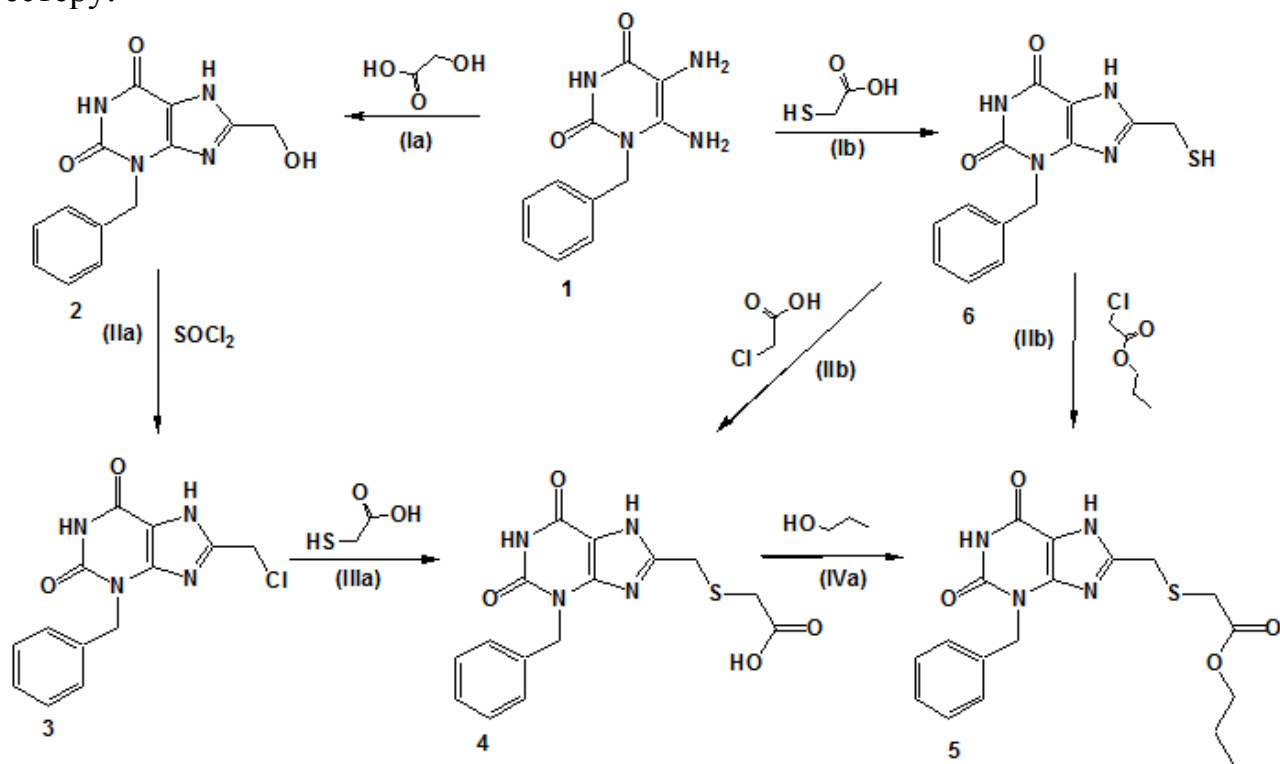


Рис. 1. Схема синтезу 3-бензилксантиніл-8-метилтіоацетатної кислоти та її пропілового естеру

Так, взаємодією сполуки **1** з надлишком тіогліколевої кислоти з подальшою циклізацією утвореного інтермедіату нами був отриманий 3-бензил-8-тіометилксантин **6** (стадія Ib). Алкілуванням **6**, яке проводили в водно-спиртовому середовищі хлорацетатною кислотою чи її *n*-пропіловим естером в присутності натрій гідроксиду, нами були одержані 3-бензилксантиніл-8-метилтіоацетатна кислота **4** та її естер **5** (стадія IIb) (рис. 1).

Депресії температури плавлення змішаної проби зразків 3-бензилксантиніл-8-метилтіоацетатної кислоти **4**, синтезованих обома способами не спостерігалось, що разом з даними ПМР-спектроскопії та елементного аналізу свідчить про ідентичність їх структур. Так, в ПМР-спектрі кислоти **4** фіксувалися синглети протонів NH-груп імідазольного та урацилового фрагментів ксантинового біциклу при 13,48 м.ч. та 11,16 м.ч. відповідно та відсутній сигнал протону SH-групи при 13,70 м.ч. Відсутність депресії температури плавлення та відповідність ПМР-спектру структурі характерні також і для естеру **5**.

Запропонований нами метод синтезу дозволив скоротити кількість стадій отримання 3-бензилксантиніл-8-метилтіоацетатної кислоти **4** та її естеру **5**, виключити досить тривалі стадії хлорування (IIa) та естерифікації (IVa) та підвищити загальний вихід кінцевих продуктів.

Дослідження в даному напрямі продовжуються.

- [1] Pat. 7361661 US, Int. Cl.A 61 K 31/522, C07D 473/04. 8-Quinolinxanthine and 8-isoquinolinxanthine derivatives as PDE 5 inhibitors / G. Bhalay, S. P. Collingwood, R. A. Fairhurst [et al.]. -№ 2006/0106214 A1; заявл. 11.01.2006; опубл. 22.04.2008. – р. 27.
- [2] Pat. 1020070070231 A, Int. Cl. A 61 K 31/522, C 07 D 473/06. Xanthine derivatives with HM74A receptor activity, / R. J. Hatley, I. L. Pinto; заявник та патентовласник Smithkline Beecham Corporation - № 1020077011627; заявл. 22.05.2007; опубл. 03.07.2007. – р. 39.
- [3] Патент України 54957 МПК С 07 D 473/00. Водорозчинні солі 3-бензилксантиніл-8-метилтіоацетатної кислоти, які виявляють антиоксидантну дію / Александрова К.В., Беленічев І.Ф., Шкода О.С., Бухтіярова Н.В., Левіч С.В. (Україна). – № u201007741; Заяв. 21.06.2010; Опублік. 25.11.2010. Бюл. № 22.
- [4] Синтез та фізико-хімічні властивості 3-феніл(бензил)ксантиніл-8-метилтіоацетатних кислот та їх водорозчинних солей. / К. В. Александрова, С. В. Левіч, О. С. Шкода [та ін.] // Кн. «Актуальні питання фармацевтичної та медичної науки і практики.» Збірник наукових статей. – Запоріжжя. – 2011. – Випуск XXIV, №2. – С. 104–108.

МЕТОД СИНТЕЗУ ФЕРОЦЕНУ, КОН'ЮГОВАНОГО ФОЛІЄВОЮ КИСЛОТОЮ

Макеєва Л. В., Гладир І. І., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

lyudmila.makeeva@gmail.com

Одним із сучасних напрямів при створенні лікарських форм спрямованої дії є кон'югація до магніто- або світлочутливих носіїв біологічно активних речовин, зокрема фолієвої кислоти. Кон'югація фолієвої кислоти до фероцену дозволить отримати новий матеріал, який може бути використаний як для безпосередньої доставки, так і при розробці нових біологічно активних полімерних імплантаційних матеріалів

З цією метою було синтезовано фолат-кон'югований фероцен, проведено ідентифікацію його будови методами ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії та досліджено біологічну активність кон'югату методом культури тканин.

Синтез фолат-кон'югованого фероцену (ФКФ) відбувається через стадію синтезу фероценкарбонової кислоти (ФКК). Фероценкарбонову кислоту одержували за схемою, описаною у попередній роботі [1]. Для ідентифікації та встановлення складу синтезованої сполуки було проведено елементний аналіз. Знайдено (%): С 56,92; Н 4,33. Обчислено (%): С 57,42; Н 4,38.

Синтез фолат-кон'югованого фероцену відбувається за схемою (рис. 1):

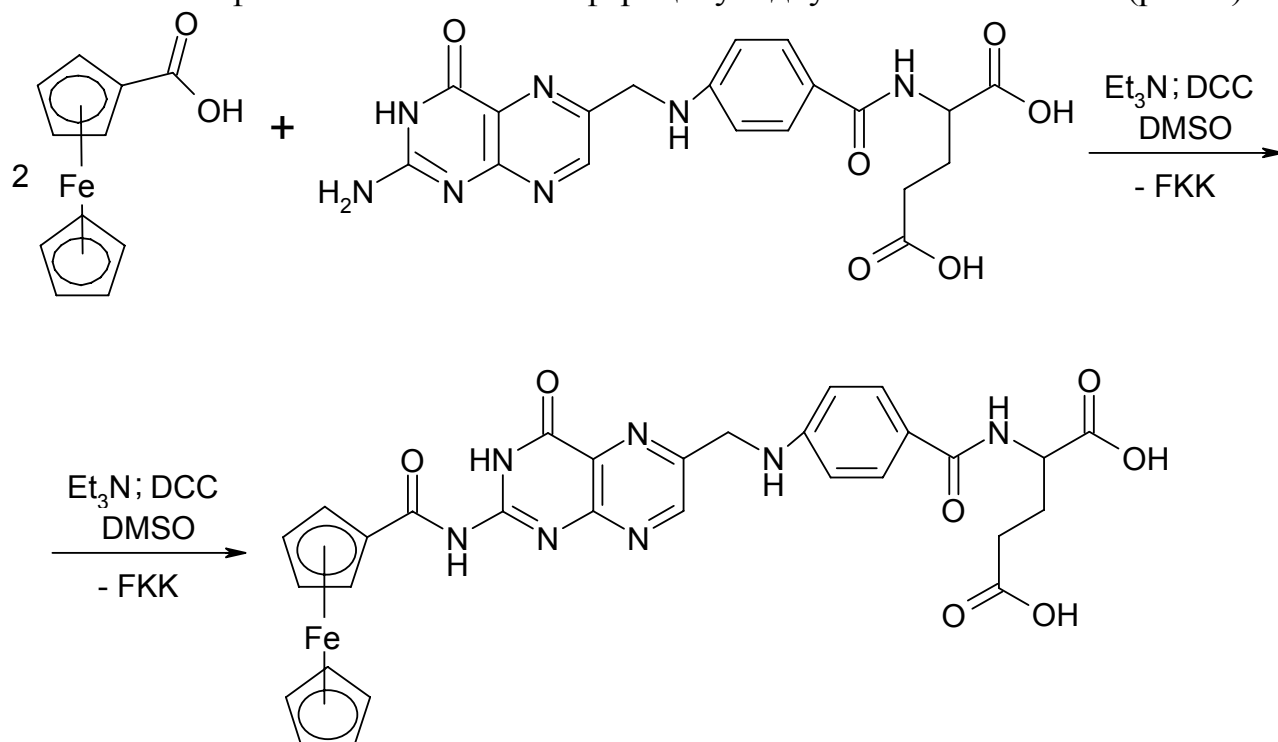


Рис. 1. Синтез фолат-кон'югованого фероцену

Для проведення реакції фолієву кислоту (ФК) при перемішуванні розчиняли у ДМСО за температури ($65\text{-}70^\circ\text{C}$). Для блокування кислотних груп ФК додавали триетиламін у співвідношенні $\text{ФК}:\text{Et}_3\text{N}=1:2$. Синтез проводили за

мольного співвідношення ФК:ФКК:DCC=1:2:2 у середовищі ДМСО при перемішуванні в атмосфері сухого аргону з додаванням N,N'-дициклогексилкарбодііміду, як ініціатора реакції у співвідношенні ФКК:DCC=1:1. Кон'югація фолієвої кислоти до фероценкарбонової кислоти відбувається через стадію утворення ангідриду фероценкарбонової кислоти (рис. 2) [2]. Реакцію проводили протягом 24 годин за кімнатної температури. В результаті реакції випадає осад (сечовина, залишки непрореагованої ФКК) – побічний продукт, від якого звільнялися шляхом фільтрації.

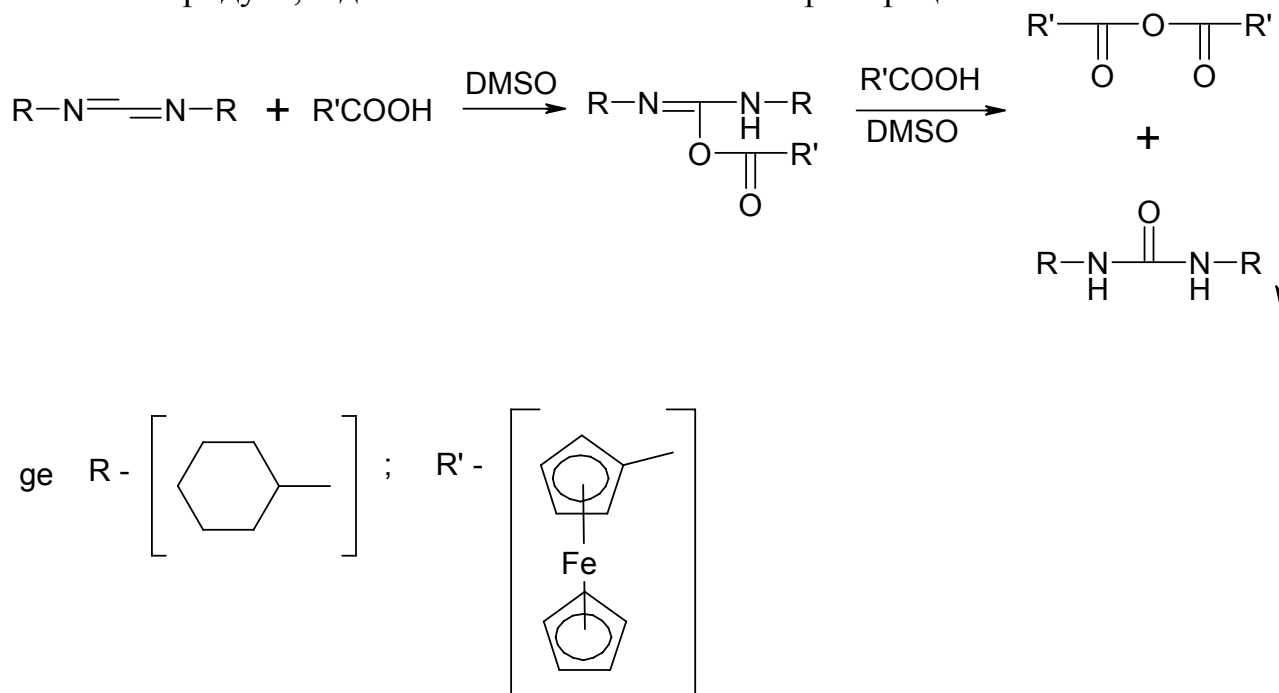


Рис. 2. Утворення ангідриду фероценкарбонової кислоти.

Продукт реакції, виділений із діетилену та промитий водою, був одержаний у вигляді коричневого порошку з Тпл. (176-182)°С, з практичним виходом – 48 %. Будову кон'югату підтверджено методами ІЧ- та ¹Н ЯМР-спектроскопії.

Синтезований ФКФ володіє власною біологічною активністю, що підтверджено результатами дослідження кон'югату методом культури тканин [3].

[1] Л.В. Макеєва, І.І. Гладир, Р.А. Рожнова, І.Б. Демченко Розробка методу синтезу фолат-кон'югованого фероцену – Доповіді НАН України. – 2013. - №1. – с. 132-137.

[2] Бочаров Б.В. Достижения в химии карбодимидов // Успехи химии. – 1965. – 34, №3. – С. 488-502.

[3] И.Б. Демченко, Н.А. Галатенко, Л.В. Макеєва, Р.А. Рожнова., Л.Ф. Наражайко, И.И. Гладырь Биологическая активность фолат-конъюгированного фероцена – Доповіді НАН України – №3. – с. 143-148.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ АЗОЛОПИРИДИНОВЫХ И АЗОЛОПИРИМИДИНОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИЭТИЛЬНУЮ ЛИНКЕРНУЮ ГРУППУ

Морозова А. Д.¹, Муравьева Е. А.², Чебанов В. А.^{1,2}

¹ Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

² НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

alisa.d.morozova@gmail.co

Многокомпонентные конденсации аминоксолов с альдегидами и метиленактивными соединениями представляют собой удобный синтетический подход к формированию азолоазиновых систем, интерес к которым обусловлен как широким спектром их биологической активности, так и наличием путей их дальнейшей модификации [1].

Целью настоящей работы было изучение многокомпонентных взаимодействий, приводящих к получению аннелированных производных пиримидина и пиридина, содержащих гидроксиарильный заместитель и гидроксиэтильную линкерную группу, дающую возможность дальнейшего привития полученных соединений на твердые носители. В результате проведенных исследований изучены основные закономерности протекания реакций 5-амино-1,2,4-триазола, содержащего гидроксиэтильную группу (схема 1), а также 5-амино-3-метилпиразола с альдегидами и СН-кислотами линейного и циклического строения, разработаны селективные методы синтеза целевых гетероциклических систем, установлено их строение и изучены химические свойства, в частности, комплексообразующие.

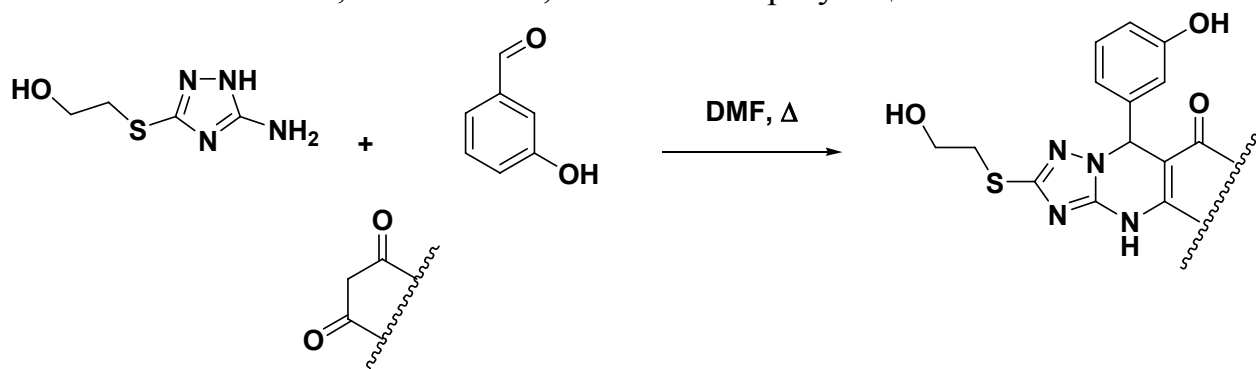


Схема 1

[1] Chebanov V. A. Azaheterocycles Based on α,β -Unsaturated Carbonyls / V. A. Chebanov, S. M. Desenko, T. W. Gurley. – Springer, 2008.

ОТРИМАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ БЛОКПОЛІМЕРІВ З РЕАКЦІЙНОЗДАТНИМИ ПЕРОКСИДНИМИ ФРАГМЕНТАМИ

М'ягkota О. С., Міміна Н. Є., Заїченко О. С.
 Національний університет «Львівська політехніка»
miahkota@gmail.com

Радикальну полімеризацію N-вінілпіролідону і диметил-аміноетилметакрилату проводили в середовищі метанолу при 70°C в присутності пероксидвмісного регулятора росту полімерних ланцюгів (монопероксину, МП), як ініціатор використовували ААРН (2,2'-азо-біс-(2-метилпропіонамідин)дигідрохлорид). Отримані полімери (рис. 1) додатково обробляли триетиламіном для зняття гідрохлоридних груп ініціатора.

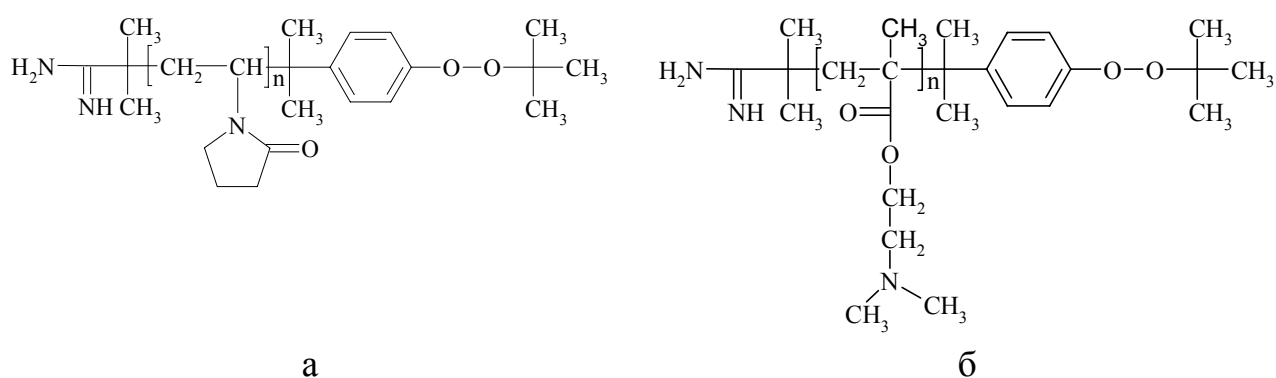


Рис. 1 Структура отриманих полімерів: а – NVP-МР, б – DMAEM-МР

Наявність кінцевих аміногруп в структурі полімерів дозволяє їх зв'язування по епоксидних групах з діановими смолами з утворенням блокполімерів (рис. 2).

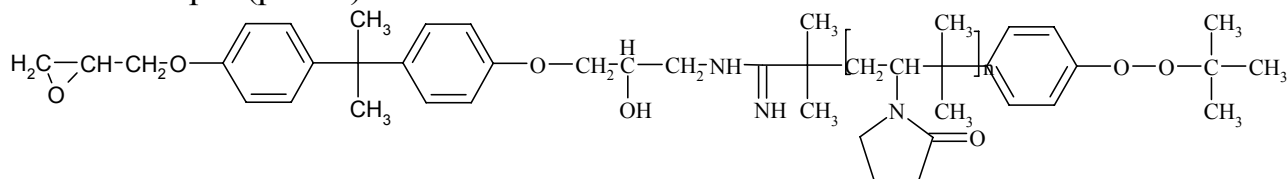


Рис. 2 Структура блокполімеру ED-24 – NVP-МР

Отримані блокполімери містять пероксидні фрагменти, що мали б забезпечувати можливість подальшої функціоналізації їх за рахунок проведення прищепленої полімеризації. З такою метою була проведена полімеризація стиролу, де в якості ініціатора використовували блокполімер ED-24 – NVP-МР. На рис. 3 наведені ІЧ-спектри блокполімеру ED-24 – NVP-МР та ED-24 – NVP-МР з прищепленими полістирольними ланцюгами (ED-24 – NVP-МР – St).

З отриманих спектрів видно, що в загальному зберігається структура полімерів. Поява вузьких інтенсивних сигналів в області 3100-3000 cm^{-1} і сигналу близько 700 cm^{-1} на рис. 3(а) свідчить про приєднання полістиролу.

Разом з тим зменшується інтенсивність сигналу при 970 см^{-1} , що відповідає зменшенню вмісту пероксидних фрагментів після проходження полімеризації.

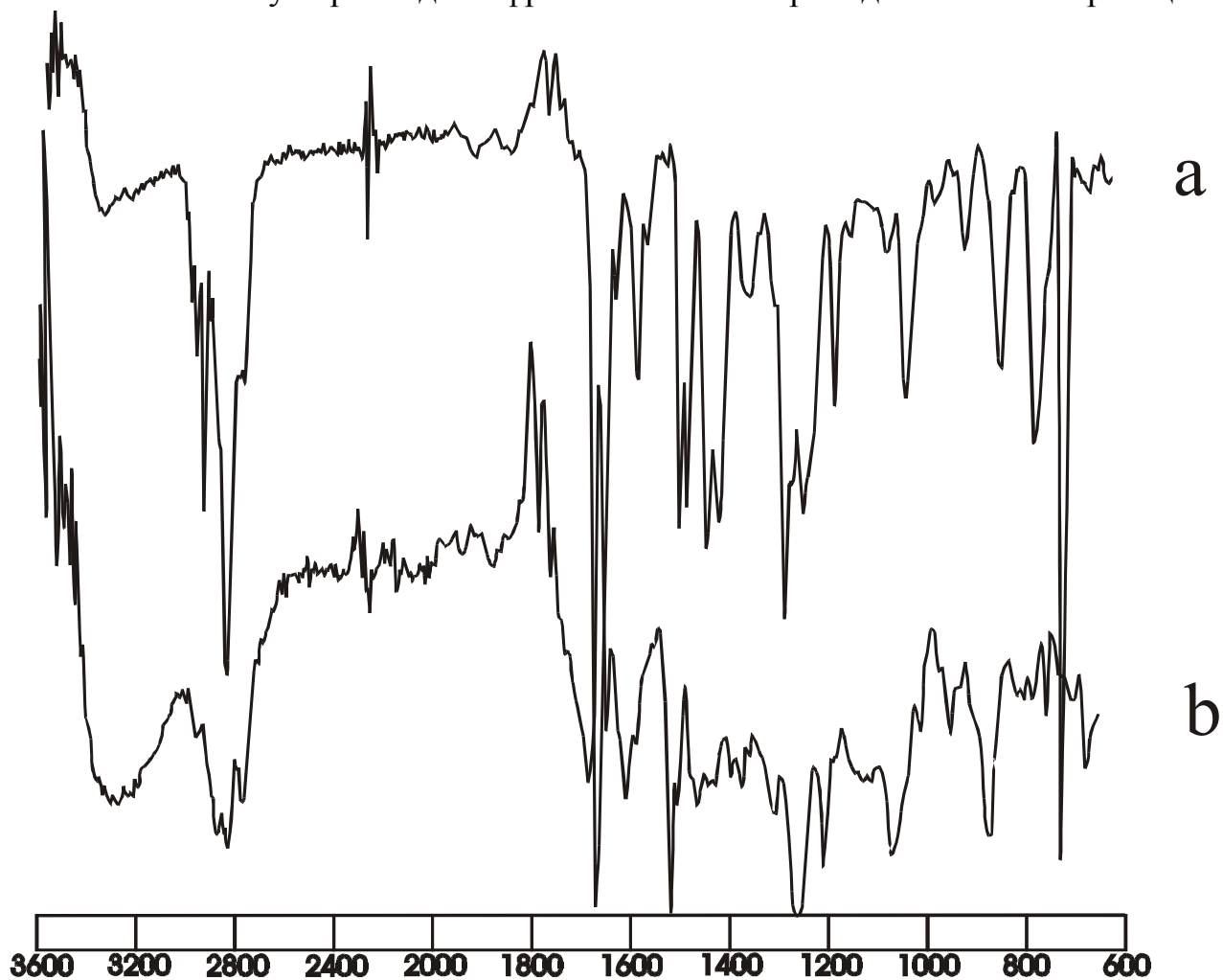


Рис. 3. ІЧ-спектри ED-24 – NVP-MP – St (a) і ED-24 – NVP-MP (b)

НОВЫЙ ПОДХОД К ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫМ 3-АРИЛХИНОКСАЛИНАМ

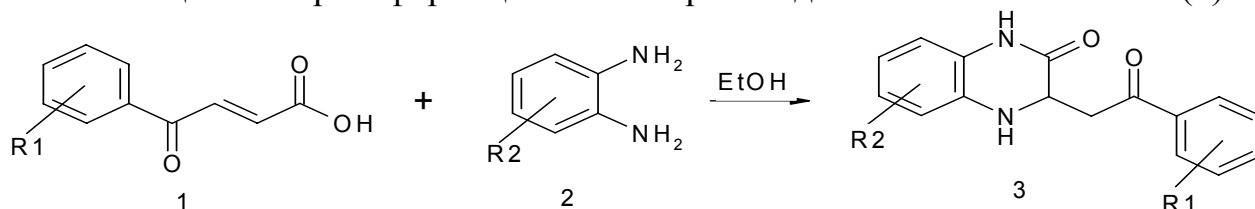
Назаренко Н. В., Зябко Н. А., Колос Н. Н.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
org.chem@i.ua

Производные хиноксалина являются фрагментами многих биологически активных и фармакологически важных соединений, в том числе рибофлавина (витамина В₂), агонистов и антагонистов различных рецепторов, препаратов с высокой антибактериальной и противовирусной активностью.

Разнообразие полезных свойств объясняет появление и поиск новых методов синтеза, обеспечивающих доступность функционализированных хиноксалинов.

В данной работе нами предложен необычный подход к 3-арилхиноксалин-2-илиденуксусным кислотам (4) и их эфирам (5), заключающийся в трансформации новых производных хиноксалон-3-она (3).



3: R1=2-Cl;2,5-диF;4-SCH₃;3-CF₃;3-F;2-Br,4-F;3-OCH₃;2-(5-BrC₄H₂S) вместо Ar;
R2=H. R1=2-Br; R2=4,5-диCH₃. R1=2-F; R2=4-NO₂;5-NO₂.

R1=4Cl; R2=4-CH₃;5-CH₃. R1=2,5-диF; R2=4-Cl;5Cl. R1=4-Cl; R2=4-Br;5-Br.

(Также получены аналогичные соединения на основе 2,3-диаминопиридина).

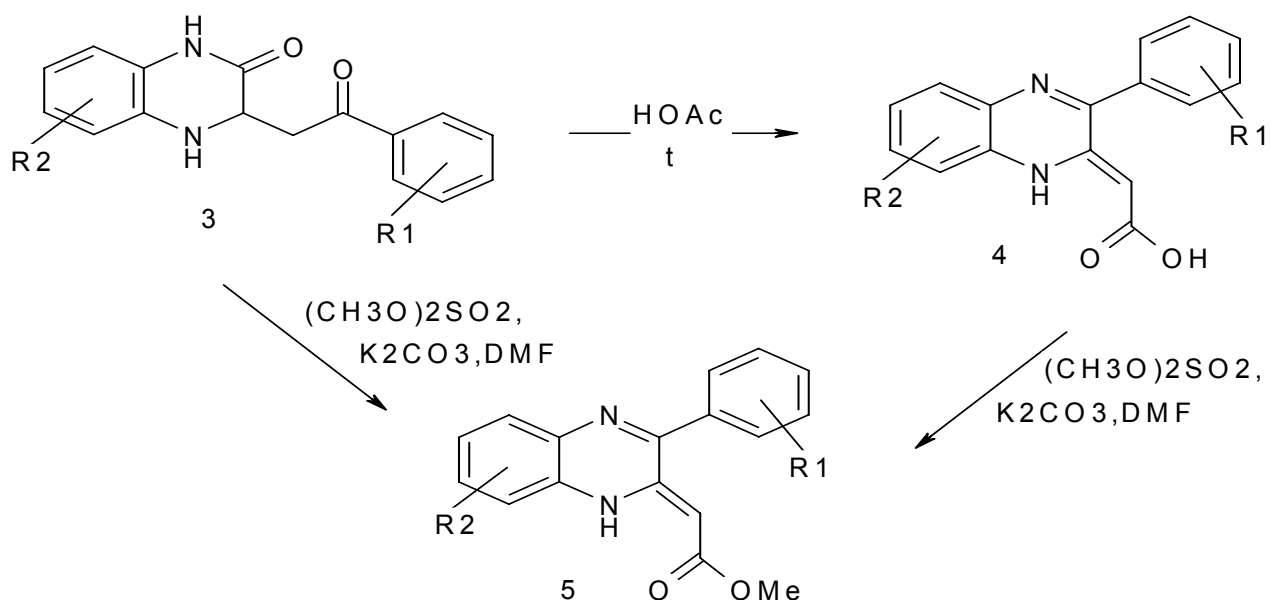
Хиноксалон-3-оны (3) были получены с высокими выходами (70 – 75%) в реакциях 3-ароилакриловых кислот (1) с ортофенилендиаминами (2) при кипячении в EtOH.

При нагревании соединений (3) в HOAc были получены с хорошими выходами 3-арилхиноксалин-2-илиденуксусные кислоты, существующие в z-конфигурации. Наличие акцепторных заместителей в ароильном фрагменте несколько повышало выход 3-арилхиноксалин-2-илиденуксусных кислот.

При алкилировании кислот (4) диметилсульфатом в ДМФА в присутствии карбоната калия были получены эфиры (5) с низкими выходами (20 – 25%). Неожиданным оказалось образование метиловых эфиров 3-арилхиноксалин-2-илиденуксусных кислот при обработке соединений (3) диметилсульфатом в ДМФА в присутствии K₂CO₃. Выходы эфиров при этом составили 70 – 90%.

Предложен механизм изученной трансформации хиноксалон-3-онов в производные хиноксалина.

Строение соединений (3 – 5) доказано данными ЯМР ¹H, масс-спектров и элементного анализа.



- 4:** R1=2-Cl;2-F;3-CF₃;2,5-диF;2-Br,4-F;2-(5-BrC₄H₂S) вместо Ar; R2=H.
 R1=4-CH₃; R2=4-Cl;5-Cl. R1=2-Br;4-Cl; R2=4CH₃;5CH₃. R1=4-Cl; R2=4-Br;5-Br.
5: R1=4-CH₃;4-Cl;2,5-диF;2-(5-BrC₄H₂S) вместо Ar; R2=H.
 R1=2-F; R2=4-NO₂;5NO₂. R1=2-Br;4-Cl; R2=4CH₃;5CH₃.
 R1=2,5-диF; R2=4-Cl;5-Cl.

(Также получены аналогичные метиловые эфиры на основе 2,3-диаминопиридина).

Таким образом, в работе предложен оригинальный способ синтеза метиловых эфиров 3-арилхиноксалин-2-илиденуксусных кислот, заключающийся в рециклизации производных дигидрохиноксалин-3-она в щелочной среде в присутствии диметилсульфата.

НОВІ ВАРІАНТИ АРИЛЮВАННЯ ГЕТЕРОЦИКЛІВ АРОМАТИЧНИМИ СОЛЯМИ ДІАЗОНІЮ

Нещадін А. О., Піткович Х. Є., Литвин Р. З.,

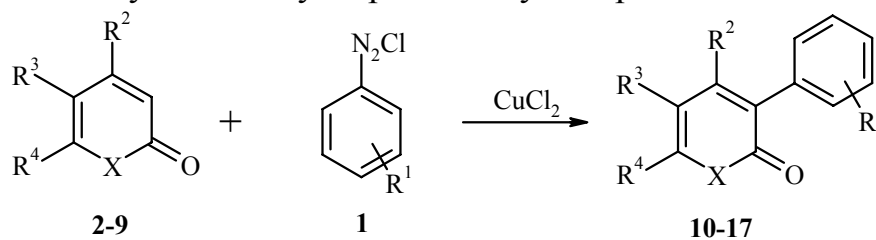
Горак Ю. І., Матійчук В. С., Обушак М. Д.

Львівський національний університет імені Івана Франка

neshc@i.ua

В наукових журналах з медичної та органічної хімії останнім часом опубліковано чимало повідомлень, що стосуються різних видів біологічної активності похідних піридону, хінолону, пірону, кумарину та сиднону. Як правило, арилпохідні цих гетероциклів одержують складними, багатостадійними методами.

Ми вперше дослідили взаємодію 5-бромопіридин-2-ону (**2**), 1-метилпіридин-2-ону (**3**), 1-метилхінолін-2-ону (**4**), 4-гідрокси-2*H*-бензо[*h*]кумарину (**5**), ізодегідрасетової кислоти (**6**) та її естерів (**7**, **8**), 4-метил-6-(2-метил-1-пропеніл)пірону (**9**) з ароматичними солями діазонію в умовах купрокаталізу і знайшли умови, в яких відбувається арилювання в положення 3 гетероциклічного кільця з утворенням продуктів **10–17**. 3-Арилзаміщені гетероциклічні сполуки **10–17** утворюються у цих реакціях з виходами до 40%.



X = NH; R², R⁴ = H, R³ = Br (**10**).

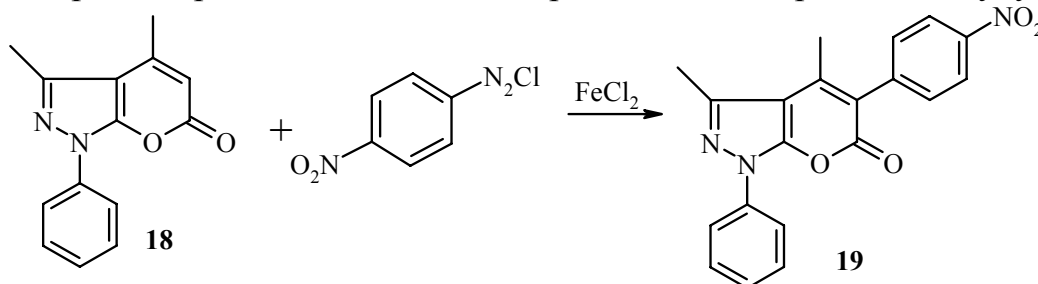
X = NMe; R², R³, R⁴ = H (**11**). X = NMe; R² = H, R³ + R⁴ = -(CH=CH)₂- (**12**).

X = O; R² = OH, R³ + R⁴ = -CH=CH-C₆H₄- (**13**). X = O; R², R⁴ = CH₃, R³ = COOH (**14**).

X = O; R², R⁴ = CH₃, R³ = COOMe (**15**). X = O; R², R⁴ = CH₃, R³ = COOEt (**16**).

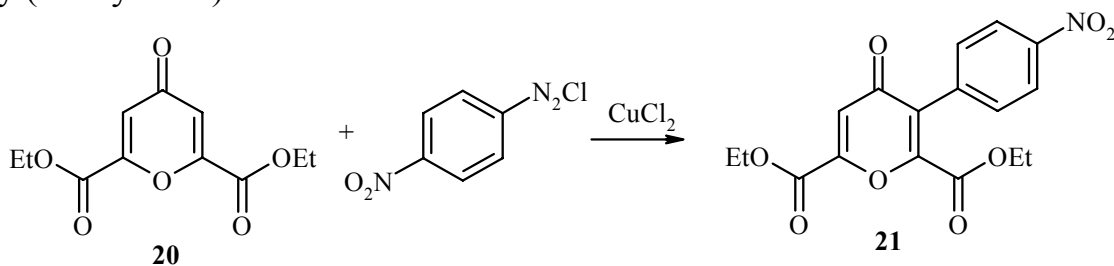
X = O; R² = CH₃, R³ = H, R⁴ = 1-(2-метил-1-пропеніл) (**17**).

При дослідженні арилювання за такою ж схемою піразолопірону **18** з'ясували, що при використанні каталізатора CuCl₂ відбувається інтенсивний розклад діазонієвої солі, а з реакційної суміші виділили піразолопірон **18**. Натомість при використанні як каталізатора FeCl₂ ми одержали сполуку **19**.

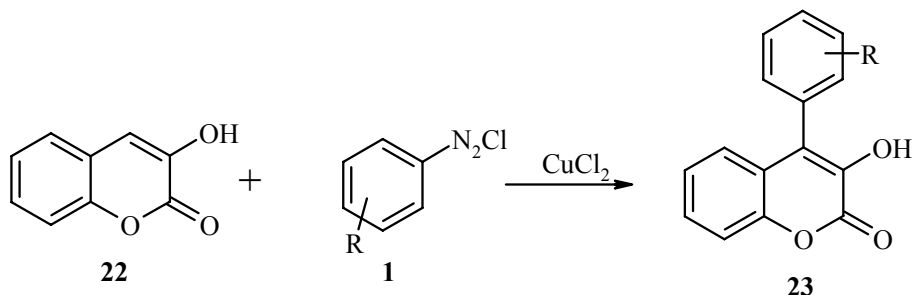


Успішно здійснивши арилювання 2-піронів, 2-піридонів та їх анельованих аналогів, ми з'ясували поведінку у цій реакції 4-піронів. З цією метою використали діетиловий естер хелідонової кислоти **20** в реакції з 4-

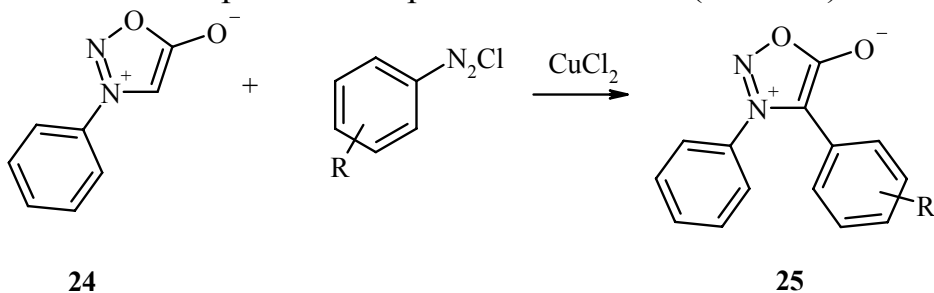
нітрофенілдіазоній хлоридом. Встановлено, що арилювання відбувається і у цьому випадку, причому арильний радикал вступає у положення **3** піронового циклу (сполука **21**).



Як відомо, похідні кумарину арилюються селективно в положення **3** піронового кільця і, таким чином, 3-арилкумарини є доступними реагентами в органічній хімії. Натомість, 4-арилкумарини є важкодоступними і не можуть бути отримані за допомогою купрокаталітичної реакції 3-заміщених кумаринів з ароматичними солями діазонію (в кращому випадку проходить іпсо-заміщення замісника в 3-му положенні), тому нашу увагу привернув 3-гідроксикумарин **22** в якому електронна густина зміщена таким чином, що реакційноздатним стає атом карбону в положенні **4**. Як ми з'ясували, реакція проходить в водно-ацетоновому середовищі в присутності CuCl_2 з утворенням 4-арил-3-гідроксикумаринів з виходами до 40%.



Чимало практично корисних речовин відомо серед похідних сиднону. Зазвичай одержання 3-феніл-4-арилсиднонів полягає в нітрузуванні N-феніл-2-ариламінокислот з подальшою циклодегідратацією. Проте такий метод має суттєві недоліки – двостадійність процесу, а також необхідність синтезувати N-феніл-2-ариламінокислоти у кожному випадку. Це спонукало дослідити арилювання сиднонів ароматичними солями діазонію в умовах купрокаталізу. Модельним субстратом слугував 3-фенілсиднон, оскільки він є легкодоступним. Як ми з'ясували, арилювання успішно проходить в водно-ацетоновому середовищі за присутності каталізатора – купрум хлориду, з достатньо високими для реакції Меєрвейна виходами (40–50%).



Робота підтримана Державним фондом фундаментальних досліджень України (проект № Ф54.3/004).

ДОМИНО-РЕАКЦИИ ИЗАТИНОВ, α -АМИНОКИСЛОТ И ОЛЕФИНОВЫХ ДИПОЛЯРОФИЛОВ В СИНТЕЗЕ СПИРООКСИНДОЛОВ

Павловская Т. Л.¹, Липсон В. В.^{1,2,3}

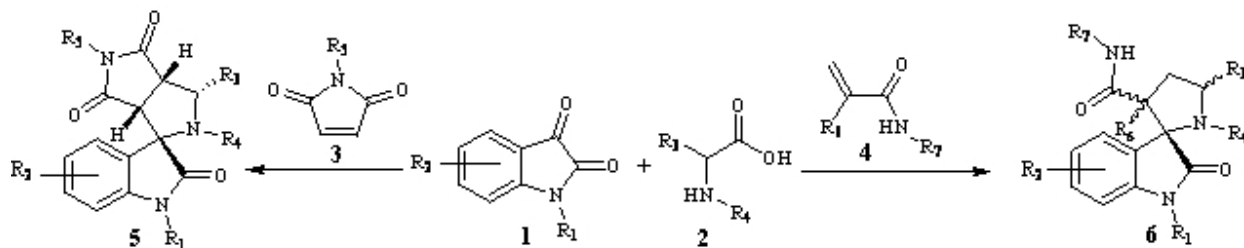
¹ ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

² ГУ «Институт проблем эндокринной патологии им. В.Я. Данилевского» НАМН Украины

³ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Производные спиро[индол-3,2'-пирролидин]-2-она изостерны алкалоидам со спиро[индол-3,3'-пирролидин]-2-оновым остовом, являющимися привелигированными структурами при поиске новых лекарственных средств [1-2]. Самый распространенный способ формирования спироиндол-3,2'-пирролидиновой системы – трехкомпонентные циклоконденсации изатинов с производными α -аминокислот и соединениями, имеющими в своем составе кратную связь, которая активирована наличием сопряженных с ней электроноакцепторных заместителей [3].

Установлена стереонаправленность циклоприсоединения малеимидов к азометин-иридам, полученным на основе изатина и ациклических α -аминокислот, в том числе серосодержащих (цистеин, этионин), а также регионаправленность циклоприсоединения не изученных ранее в подобных каскадных превращениях несимметричных диполярфилов – амидов акриловой и метакриловой кислот – к азометин-иридам, полученных на основе циклических и N-замещенных α -аминокислот. Изучены превращения синтезированных спиропирролидиноксиндолов в реакциях, характерных для вторичных аминов.



[1] M. Marson, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 5514-5533 (2011).

[2] N. Lashgari, G. M. Ziarani, *Arkivoc*, 277 (2012).

[3] M. Levantino, A. Cupane, L. Zimanyi, P. Ormos, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 101, 14402-14407 (2004).

[4] A. Dandia, A. K. Jain, D. S. Bhati, *Tetrahedron Lett.*, 52, 5333 (2011).

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ АРИЛГЛИОКСАЛЕЙ, АМИНОАЗОЛОВ И ЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИОНОВ

Петрова О. Н.¹, Замигаило Л. Л.¹, Липсон В. В.^{1,2,3}

¹ ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

² ХНУ им. В.Н. Каразина

³ ГУ «Институт проблем эндокринной патологии

им. В.Я. Данилевского» НАМН Украины

olesya.demidchencko@yandex.ru

Среди существующих на сегодняшний день методов синтеза гетероциклических систем, наиболее интересным является подход, основанный на однореакторных многокомпонентных взаимодействиях. Причины – экономия времени и усилий исследователей, простота и доступность исходных реагентов, возможность получения региоизомерных соединений трудно- или недоступных при проведении постадийного синтеза. Среди многочисленных публикаций, посвященных домино-реакциям, карбонильных соединений с разнообразными азотсодержащими 1,3-бинуклеофилами и циклическими СН-кислотами, сведения о арилглиоксалах в подобных реакциях ограничены [1,2]. Цель настоящей работы – исследовать закономерности прохождения трехкомпонентных взаимодействий арилглиоксала с карбоциклическими 1,3-дикетонами и аминазолами. Установлено, что в зависимости от строения исходных 5-аминопиразолов **3,4** в реакциях с арилглиоксалами **1** и циклическими СН-кислотами **2** образуются частично гидрированные пиразоло[3,4-*b*]хинолиноны **6,7** или пиразоло[1,5-*a*]хиназолиноны **8** (схема 1).

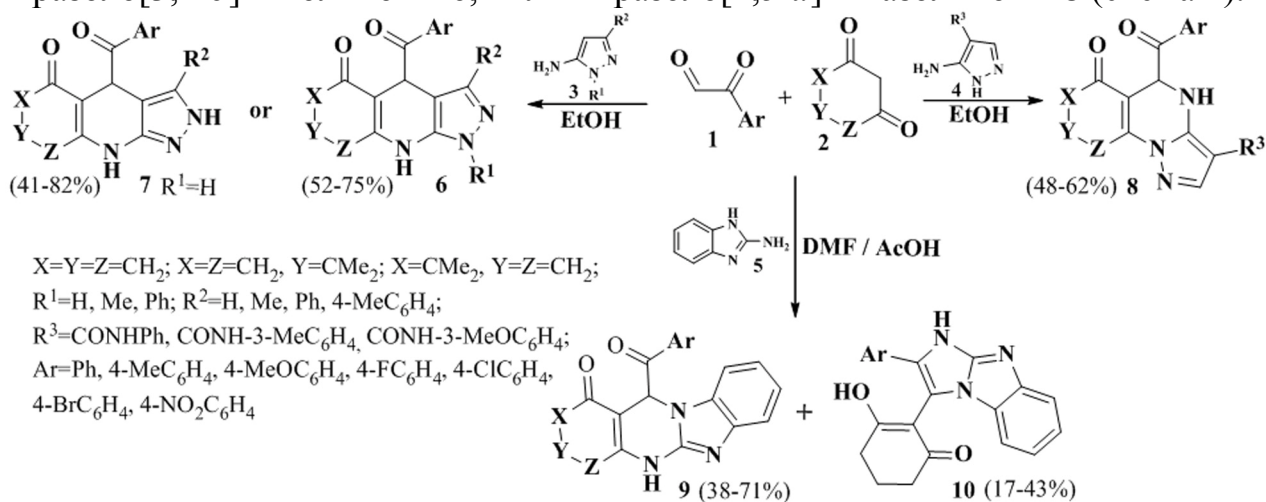


Схема 1. Взаимодействие арилглиоксала с гетариламинами
и циклогексан-1,3-дионом

Аналогичные трехкомпонентные конденсации с участием в качестве 1,3-бинуклеофильного агента 2-аминобензимидазола **5** приводят к образованию двух изомерных продуктов – производных бензо[4,5]имидазо[2,1-*b*]хиназолинона **9** и бензо[*d*]имидазо[1,2-*a*]имидазола **10**.

Структуры впервые синтезированных соединений доказаны масс-, ЯМР ^1H спектральными методами и РСА.

[1] J. Quiroga, P.A. Acosta, S. Cruz, R. Abonia, B. Insuasty, M. Noguera, J. Cobo. Generation of pyrrolo[2,3-d]pyrimidines. Unexpected products in the multi-component reaction of 6-aminopyrimidines, dimedone, and arylglyoxal. *Tetrahedron Lett.*, 2010, 51, 5443.

[2] L.L. Gozalishvili, T.V. Beryozkina, I.V. Omelchenko, R.I. Zubatyuk, O.V. Shishkin, N.N. Kolos. A rapid and facile synthesis of new spiropyrimidines from 5-(2-arylethylidene-2-oxo)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6-triones. *Tetrahedron*, 64, 8759.

ГИДРОЛИЗ СУЛЬФОХЛОРИДОВ АНИЛИДОВ СУЛЬФОКИСЛОТ В ВОДНОМ ДИОКСАНЕ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Рублева Л. И., Левандовский В. Ю., Попович Т. С.
Донецкий национальный технический университет
Akinak2000@mail.ru

Известен эффект ускорения реакций нуклеофильного замещения у атома сульфонильного Сульфура в присутствии орто-алкильных групп [1-3]. «Положительный» стерический эффект наблюдается в рамках одного механизма замещения S_N2 , и кинетические закономерности затрудненных субстратов формально не описываются ни одним из количественных соотношений структура-реакционность с использованием известных параметров заместителей [4].

Целью настоящего исследования явилось изучение кинетики нейтрального гидролиза ряда сульфохлоридов анилидов сульфокислот общей формулы 3-[N(XArSO₂)-N(Me)]-2,6-Me₂-C₆H₂SO₂Cl, где X=4-Me (1), H (2), 4-Cl (3), в 50-80% (объем) водном диоксане (в.д.) и интервале температур 303-323 К (табл.1).

Таблица 1. Эффективные константы скорости нейтрального гидролиза сульфохлоридов анилидов сульфокислот с экранированными сульфониламидными заместителями в водном диоксане

Т, К	Концентрация диоксана, %			
	50	60	70	80
3-[N(4-MeC ₆ H ₄ SO ₂)-N(Me)]-2,6-Me ₂ -C ₆ H ₂ SO ₂ Cl (1)				
303	3,28±0,01	1,84±0,01	0,693±0,005	0,302±0,001
313	6,20±0,02	3,02±0,03	1,54±0,02	0,642±0,002
323	17,5±0,2	9,25±0,07	3,41±0,02	1,27±0,01
3-[N(C ₆ H ₅ SO ₂)-N(Me)]-2,6-Me ₂ -C ₆ H ₂ SO ₂ Cl (2)				
303	4,33±0,01	2,17±0,12	0,693±0,005	0,308±0,002
313	7,54±0,02	4,19±0,01	1,49±0,01	0,627±0,004
323	17,0±0,2	9,01±0,07	3,79±0,02	1,30±0,01
3-[N(4-ClC ₆ H ₄ SO ₂)-N(Me)]-2,6-Me ₂ -C ₆ H ₂ SO ₂ Cl (3)				
303	3,44±0,01	2,11±0,01	0,791±0,009	0,321±0,001
313	8,99±0,02	4,74±0,01	1,80±0,01	0,816±0,013
323	16,8±0,1	7,43±0,02	3,59±0,07	1,35±0,01

Скорость субстратов возрастает при повышении температуры и полярности водно-органического растворителя. Влияние заместителя X на кинетику процесса проявляется по-разному: при содержании протонного компонента ниже 30% - процесс гидролиза ускоряется электроноакцепторными X, выше 30% - электронодонорными. Вероятно, диапазон диоксано-водных смесей включает изопараметрическую точку по структуре и полярности

растворителя. Ранее [3,4] отмечено наличие для этой же серии реально достижимой изокINETической точки по температуре. Таким образом, для затрудненных сульфохлоридов анилидов сульфокислот имеет место редкий факт пересечения в рабочих условиях нескольких изопараметрических областей.

Термодинамические параметры переходного состояния (ПС) удобно представить в виде диаграммы 1.

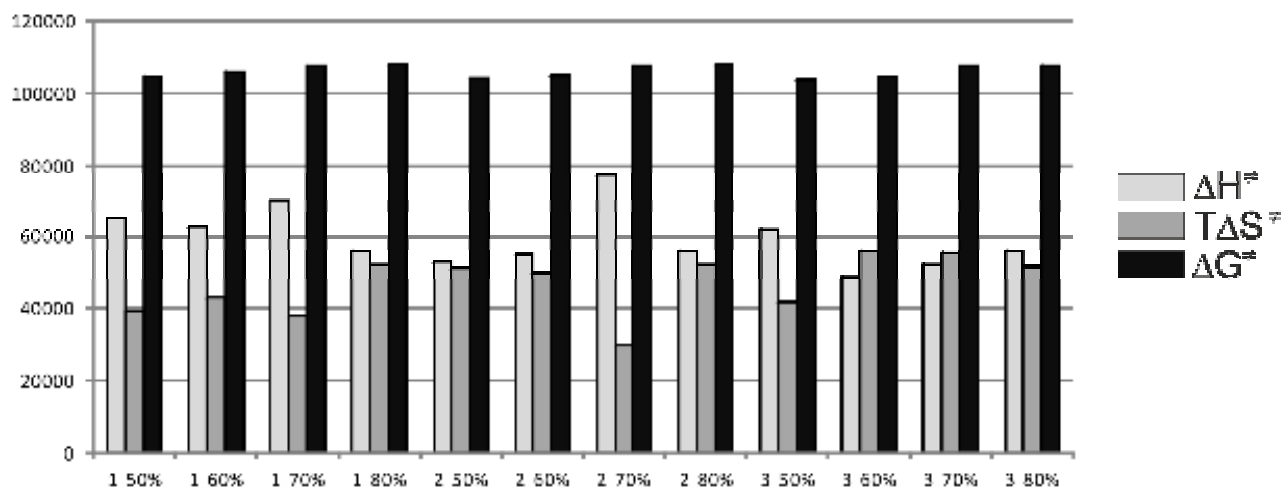


Рисунок 1. Термодинамические параметры ПС для гидролиза сульфохлоридов анилидов сульфокислот.

Примечание. Процент показывает долю апротонного компонента в смеси. Нумерация соединений соответствует приведенной в табл. 1

Монотонного изменения параметров активации ПС при движении от 50 до 80% в.д. не наблюдается. Энтальпия ПС колеблется в пределах 52÷78 кДж/моль, достигая максимума для 2, 70% в.д. Энтропийный фактор $|T\Delta S^\ddagger|$ изменяется от 30 до 55 кДж/ моль, являясь максимальным в случае 3, 60 и 70% в.д. Оба параметра имеют максимумы и минимумы при изменении состава растворителя. Обращает на себя внимание факт практического постоянства значений для всех субстратов в случае гидролиза в 80% в.д., т.е. наблюдается компенсационный эффект между энтальпией и энтропией ПС.

[1] Mikolaiczuk M., Gaje M., Reimschuessell W. // Tetrahedron Lett. – 1975. – № 16. – P.1325 – 1326

[2] Визгерт Р.В., Максименко Н.Н., Рублева Л.И. // Укр.хим.журн.- 1993.-Т.59, № 11.- С.1226-1238.

[3] Мысык Д.Д., Рублева Л.И., Крутько И.Н., Левандовский В.Ю. // Вопросы химии и химической технологии, 2004. - № 4. - С. 39–42

[4] Л. И. Рублева, Д. Д. Мысык, В. Ю. Левандовский, Н. А. Языков // Молодежь в науке - 2009: прил. к журн. «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі». В 5 ч. Ч. 1. Серия химических наук. - Минск: Беларус. навука, 2010. – С. 67 – 71

SYNTHESIS AND SEPARATION OF DISSUBSTITUTED OF PENTACYCLO[6.3.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]UNDECANE

Sahno J. O., Sharaev K. O., Solovyan A. A., Gayday A. V., Levandovskiy I. A.
National Technical University of Ukraine "KPI"
nastyasolovyan@gmail.com

The leading areas of modern organic chemistry is a synthesis of various ligands for highly efficient catalysts, and compounds with rigidly fixed substituents for examining their actions on various receptor sites and biological activities. For this purpose we have developed several methods to synthesize specific systems based on *D*₃-trishomocubane, because it is chiral, highsymmetrical stabilomer of isomeric pentacycloundecanes.

The first stage of synthesis of *D*₃-trishomocubane halogen derivatives included obtaining haloalcohols and haloketones. Haloalcohols **2,3,4** were synthesized from the *C*_s- trishomocubane-8,11-diol **1** and hydrohalic acids [1]. The chloroalcohol **4** was obtained for the first time. The evaporation of the aqueous phase after this reactions under high vacuum resulted in formation of white hygroscopic precipitate that was subjected to NMR and GS/MS analysis and was identified as *D*₃-trishomocubane-4,7-diol. After oxidation of several halogen alcohols by Jones reagent mixture of haloketones **5,6,7** was obtained (Figure 1).

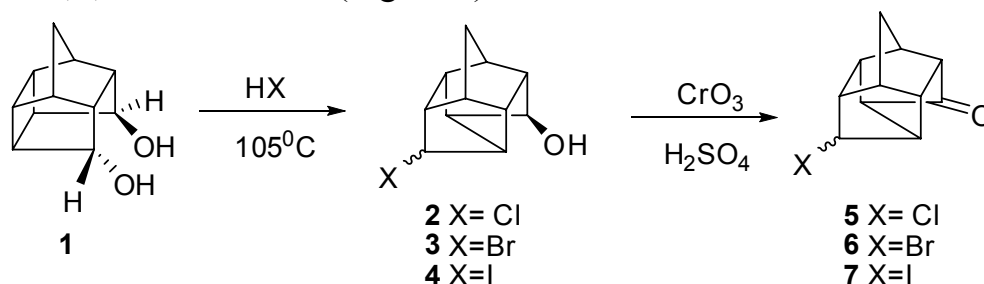


Figure 1. Synthesis of *D*₃-trishomocubane halogen derivatives.

To perform the separation of 4-bromo-*D*₃-trishomocubane-7-one **6** we used recrystallization from solvents. Thus, we were able to separate *endo*-isomer, and its structure was confirmed by X-ray structural analysis and COSY/NOESY spectra.

The obtaining of 4-bromo-*D*₃-trishomocubane-7-carboxylic acid included several steps such as synthesis of epoxides **8** and aldehydes **9**. In the case of bromacids mixture formation we found the right conditions for their separation using the recrystallization technique (Figure 2).

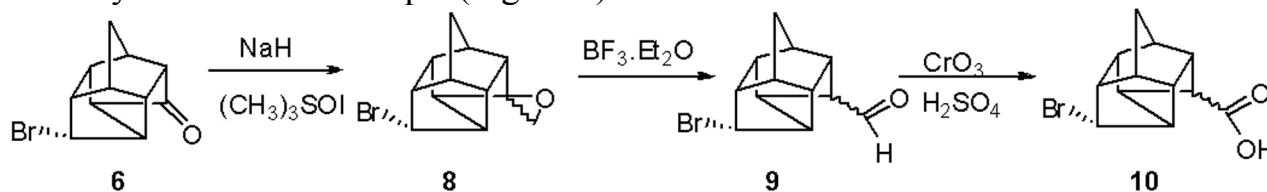


Figure 2. Synthesis of 4-bromo-*D*₃-trishomocubane-7-carboxylic acid.

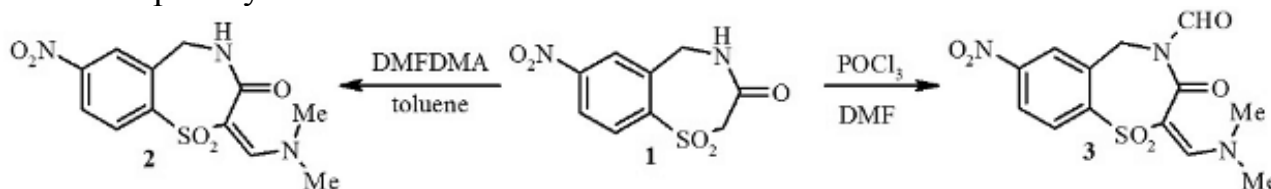
ВЗАЄМОДІЯ ІЗОМЕРНИХ ПОХІДНИХ 1,4- ТА 4,1-БЕНЗОТІАЗЕПІН S,S-ДИОКСИДІВ З РЕАГЕНТОМ ВІЛЬСМЕЙЕРА ТА DMFDMA

Тарасюк Т. М.

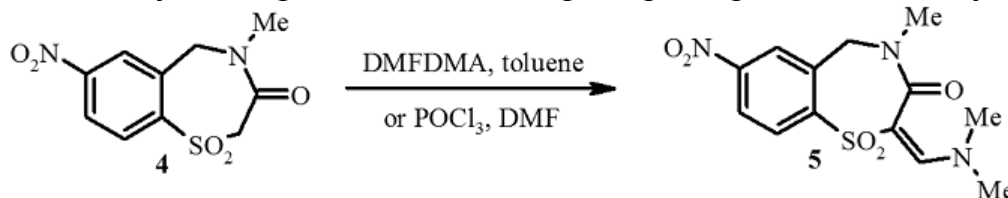
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
taras88ximik@ukr.net

Похідні бензотіазепінів проявляють властивості антидепресантів, антиконвульсантів та препаратів для лікування серцево-судинних захворювань. Це стимулює розробку нових методів синтезу і модифікації цього класу гетероциклів. Раніше ми описали два нових методи синтезу похідних 1,4-бензотіазепін-3(2*H*)-ону [1, 2]. Продовжуючи дослідження, ми вирішили порівняти реакційну здатність похідних 1,4- та 4,1-бензотіазепінів з реагентом Вільсмейера та DMFDMA.

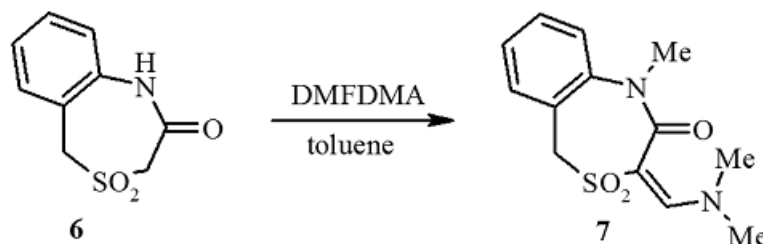
При дії на сульфон **1** DMFDMA утворюється диметиламінометиленова похідна **2**, а при дії реагента Вільсмейера спостерігається також формілювання атома Нітрогену.



Сульфон **4** із метильною групою в 4 положенні циклу як при дії DMFDMA так і в умовах реакції Вільсмейера перетворюється в сполуку **5**.



При дії DMFDMA на ізомерний сульфон **6** відбувається введення диметиламінометиленової групи і алкілування атома Нітрогену з утворенням сполуки **7**.



Структури синтезованих речовин доведено за допомогою ІЧ, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопії, а також даних елементного аналізу та рентгеноструктурних досліджень.

[1] Воловненко, Т. А.; Тарасюк Т. Н.; Воловненко, Ю. М. Журнал орг. та фарм. хімії **2011**, *34*, 60-64.

[2] Volovnenko, T. A.; Tarasiuk, T. N.; Volovenko, Yu. M.; Tkachuk, T. M. Chem. Het. Comp. **2011**, *47*, 1043-1047.

ИЗУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ 5-АМИНО-3-МЕТИЛИЗОКСАЗОЛА С АМИДАМИ АЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И АЛЬДЕГИДАМИ

Ткаченко В. В.^{1,2}, Чебанов В. А.^{1,2}

¹ Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

² НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

vovchiktkachenko@gmail.com

Производные изоксазола являются важными билдинг-блоками для формирования конденсированных гетероциклических систем, в частности, изоксазолопиридинов, обладающих различными типами биологической активности [1,2]. В настоящей работе представлены наши последние результаты в области управляемых многокомпонентных взаимодействий с участием 5-амино-3-метилизоксазола, СН-кислот и альдегидов с использованием различных реакционных условий.

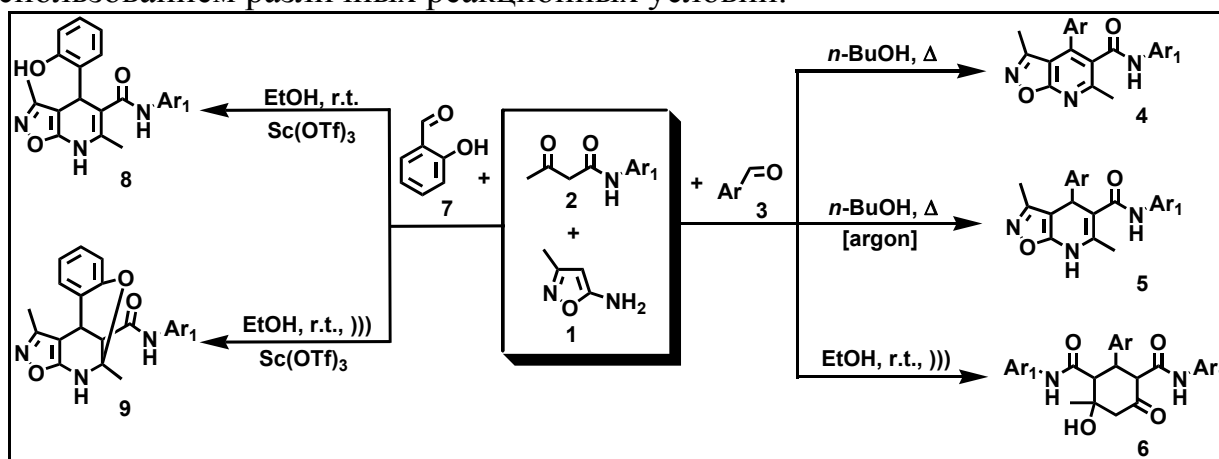


Рис. 1. Многокомпонентные реакции 5-амино-3-метилизоксазола с амидами ацетоуксусной кислоты и альдегидами

Было установлено, что реакция эквимольных количеств 5-амино-3-метилизоксазола 1, амидов ацетоуксусной кислоты 2 и ароматических альдегидов 3 в кипящем *n*-бутаноле дает изоксазолопиридины 4, в то время как кипячение тех же исходных веществ в атмосфере аргона приводит к селективному образованию их дигидроаналогов 5 (рис. 1). Под воздействием ультразвука при комнатной температуре реакция протекает без участия 5-амино-3-метилизоксазола, что позволило нам синтезировать карбоциклические соединения ряда 6. При введении в это же взаимодействие салицилового альдегида 7 образование дигидропроизводных 8 становится возможным уже при комнатной температуре с применением трифлата скандия или иттербия в качестве катализатора. При ультразвуковом облучении каталитическая реакция с салициловым альдегидом 7 сопровождается внутримолекулярной циклизацией, приводя к формированию гидрированных производных бензоксазоцинов 9 (рис. 1).

[1] Shin, K. D.; Lee, M. Y.; Shin, D. S.; Lee, S.; Son, K. H.; Koh, S.; Paik, Y. K.; Kwon, B. M.; Han, D. C. J. Biol. Chem. 2005, 280, 41439.

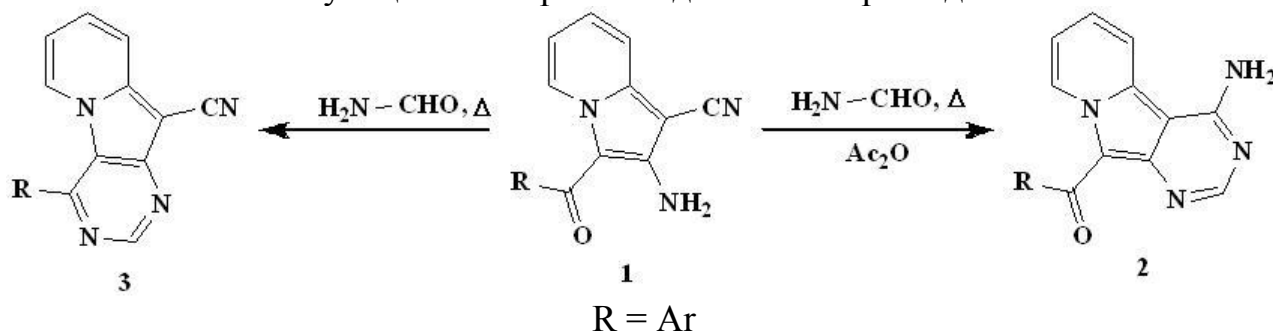
[2] Simoni, D.; Roberti, M.; Paolo, I. F. et al., J. Med. Chem. 2001, 44, 2308.

СИНТЕЗ ИНДОЛИЗИНПИРИМИДИНОНА НА ОСНОВЕ 3-АЛКОКСИКАРБОНИЛ-2-АМИНО-1-ЦИАНОИНДОЛИЗИНОВ

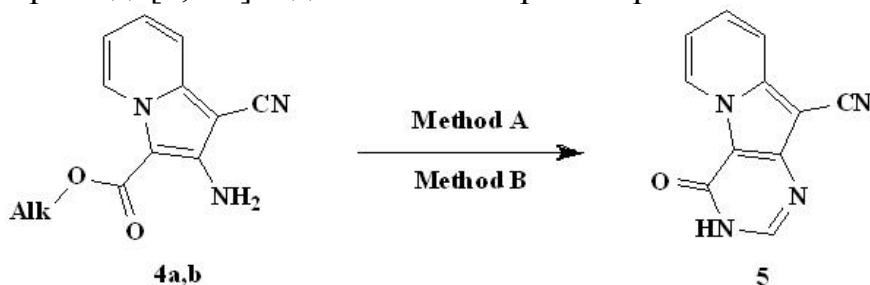
Ткаченко С. В., Хорошилов Г. Е., Демчак И. В.

Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко
demchak@mail.ru

Известно [1, 2], что 2-амино-3-ароил-1-цианоиндолизины 1 в зависимости от условий региоселективно взаимодействуют с формамидом с образованием соответствующих изомерных индолизинопиримидинов 2 и 3:



При изучении химических свойств 3-алкокси-2-амино-1-цианоиндолизинов 4a,b нами было установлено, что независимо от условий проведения реакции (Method A, Method B) образуется исключительно 4-оксо-3,4-дигидропиримидо[4,5-*b*]индолизин-10-карбонитрил 5.



Alk = Me (a), Et (b);

Method A: формамид, кипячение; **Method B:** формамид, Ac₂O, кипячение;

Исходя из данных физико-химического анализа, из двух возможных прототропных таутомеров, пиримидиноиндолизин 5 находится именно в лактамной форме.

[1] Osama I. Abd El-Salam. Synthesis of Some New Pyrimido[5,4-*a*]Indolizines / Osama I. Abd El-Salam // Monatshefte für Chemie. – 2000. – 131. – P. 959-965.

[2] Хорошилов Г. Е. Региоселективное взаимодействие 2-амино-3-ароил-1-цианоиндолизинов с формамидом / Хорошилов Г. Е., Демчак И. В. Емельянова М. В. // ХГС. – 2007. – Т. 475. – С. 133

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ И АЛКИЛИРОВАНИЕ 4-АЛКИЛ-3,5-ДИКАРБАМОИЛПИРИДИН-2(1H)-ТИОНОВ

Феськов И. А., Карпов Е. Н., Дяченко В. Д.

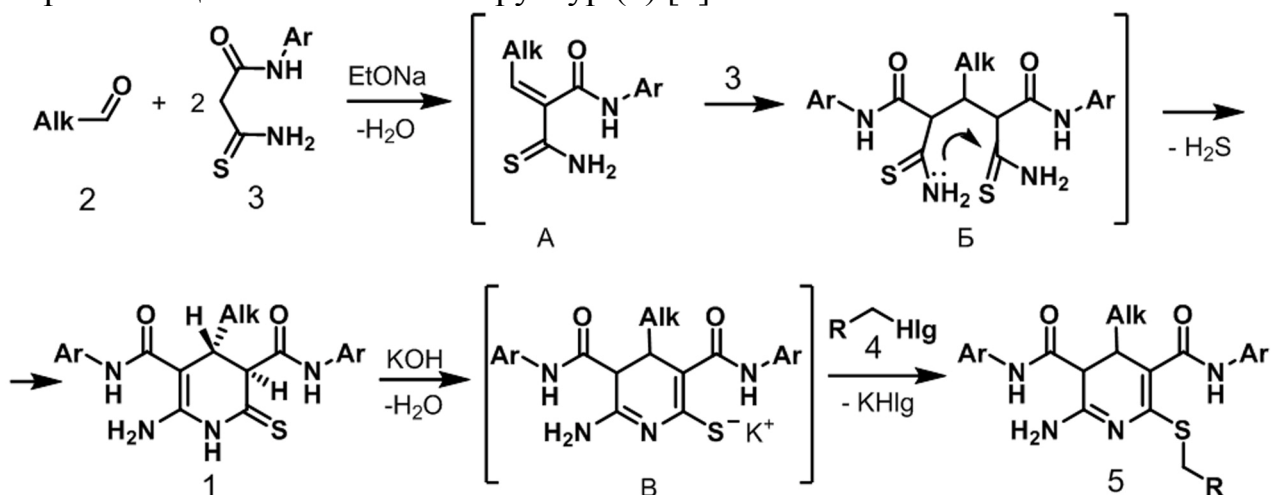
Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко
fesfen@gmail.com

Целью настоящей работы являлось исследование путей синтеза частично гидрированных пиридинов, при которых амидный фрагмент пиридинового ядра будет заложен в исходной СН-кислоте.

Нами разработан способ получения новых 4-алкил-6-амино- N^3, N^5 -диарил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксамидов (1) конденсацией алифатических альдегидов (2) с двукратным избытком 3-амино-3-тиоксопропананилидов (3) в абсолютном этаноле при 20°C в присутствии этилата натрия. Взаимодействие протекает по схеме, включающей тандем нескольких реакций. По-видимому, первоначально образуется алкен (А) как результат реакции Кневенагеля, после чего реализуется реакция Михаэля. Возникший таким путем соответствующий аддукт (Б) хемоселективно трансформируется в результате внутримолекулярной циклоконденсации в конечный продукт (1).

Установлено, что целевые продукты (1) образуются вне зависимости от соотношения реагентов в исходной смеси.

Алкилирование полученных дигидропиридинов алкилгалогенидами (4) протекает региоселективно по атому серы с образованием тиоэфиров (5), что согласуется с ранее полученными результатами при алкилировании 4-арилзамещённых аналогов структур (1) [1].



$\text{Alk} = i\text{-Bu}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Me}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_7\text{H}_{15}, \text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_3$

$\text{Ar} = \text{Ph}, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeC}_6\text{H}_4$.

$\text{R} = \text{H}, \text{COOEt}, \text{Ph}, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{O}), 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{O}), \text{CH}=\text{CH}_2, n\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

С целью однозначного установления хемоселективности циклизации аддукта Михаэля (Б), выяснения региоселективности алкилирования соединений (1), а также определения положения двойных связей в

дигидропиридиновом цикле – обычное их расположение в полностью замещенных 2-алкилсульфанилдигидропиридинах – 2,5 [2-4], строение 6-аллилсульфанил-2-амино-4-*i*-бутил- N^3, N^5 -ди(*m*-толил)-3,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксиамида изучено методом РСА (рис. 1).

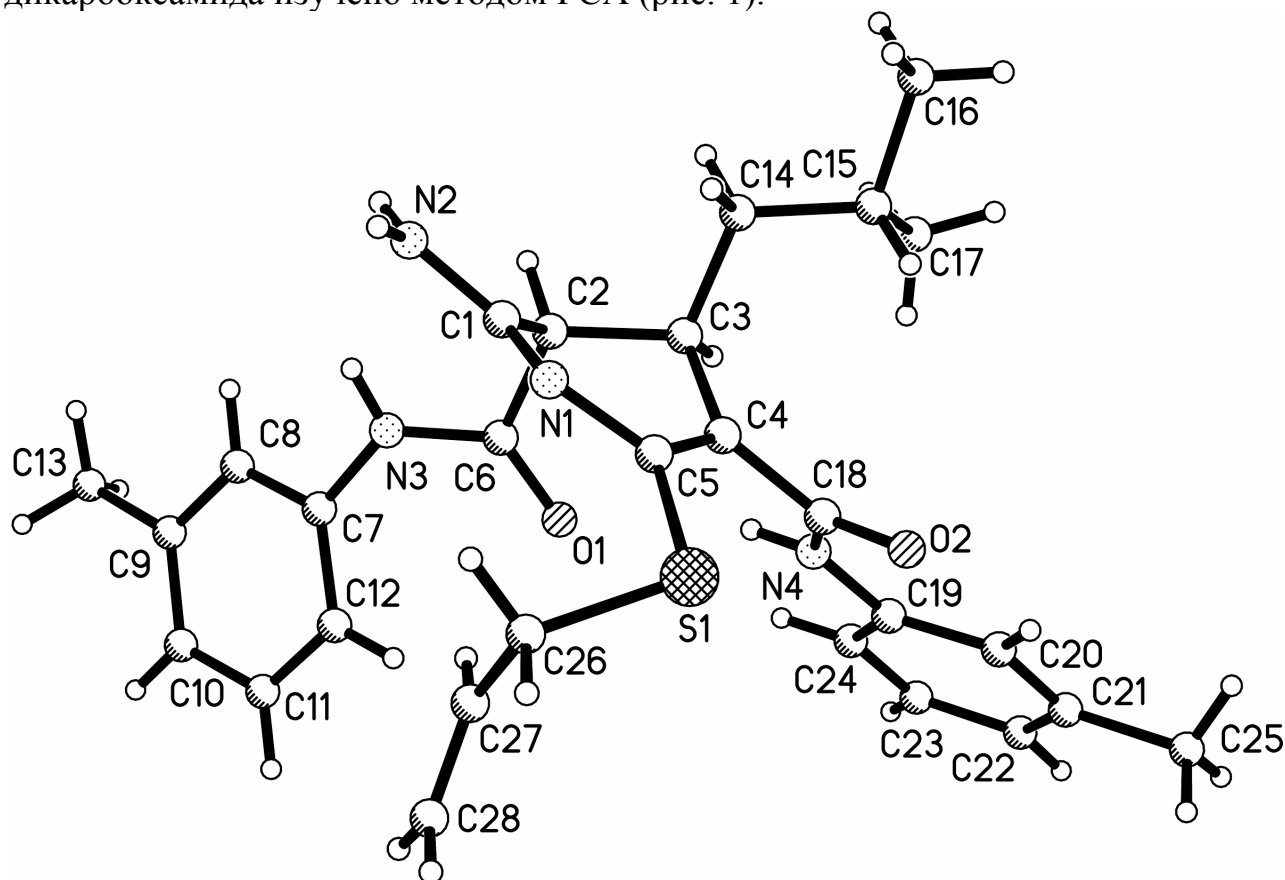


Рис. 1.

В докладе так же обсуждаются особенности молекулярного строения полученных соединений и возможные пути получения аналогов соединений (1), которые содержат в 3 и 5 положениях различные арилкарбамоильные заместители.

Структуры всех полученных соединений подтверждены при помощи ИК-, ЯМР ^1H -, ^{13}C - и хроматомасс-спекроскопии.

- [1] Красников Д.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков, 2011. 20 с.
 [2] Дяченко В.Д., Чернега А.Н. // ХГС. 2006. N 1. С. 51.
 [3] Дяченко В.Д. // Укр. хим. ж. 2006. Т. 72. N 4. С. 96.
 [4] Литвинов В.П. // Усп. хим. 2006. Т. 75. N 7. С. 645.

АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 6-АМИНО -2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНИТРИЛОВ

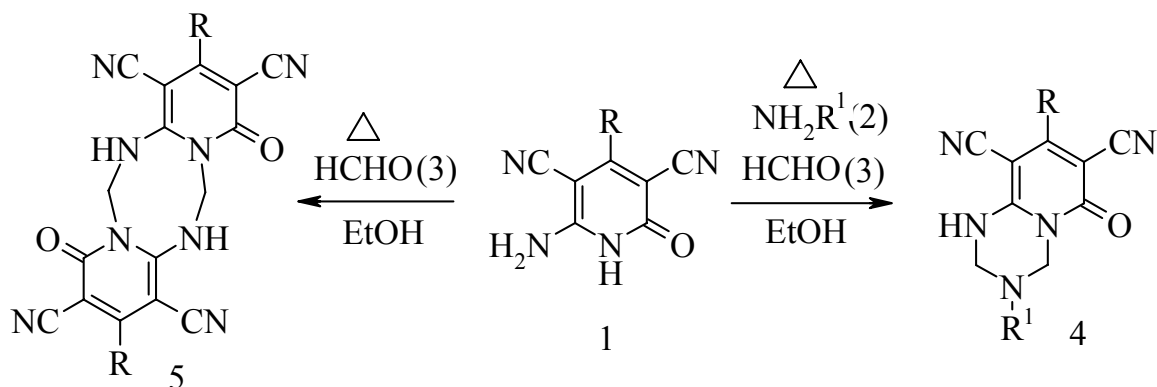
Хрусталева А. Н., Фролов К. А., Доценко В. В., Кривоколыско С. Г.

Лаборатория «ХимЭкс», ВНУ им. В. Даля, г. Луганск

khrustaleva.anastasia@yandex.ru

Продолжая исследования в области аминометилирования O,S,Se,N-содержащих соединений [1-3], мы решили проследить поведение 4-Аг-6-амино-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилов (**1**) в условиях реакции Манниха, поскольку данные сведения в литературных источниках отсутствуют.

Установлено, что при взаимодействии производных пиридин-2-онов **1** с избытком первичного амина (**2**) и избытком формальдегида (**3**) образуются 8-R-3-R¹-6-оксо-1,3,4,6-тетрагидро-2Н-пиридо[1,2-а][1,3,5]триазин-7,9-дикарбонитрилы (**4**), которые представляют собой бледножелтые кристаллические вещества, растворимые в ацетоне, ДМФА и плохо растворимые в EtOH. Реакция аминометилирования протекает по эндоциклическому атому азота и аминогруппе производного пиридин-2-она **1** и приводит к замыканию тетрагидро-1,3,5-триазинового цикла, аннелированного с фрагментом исходного пиридина. Взаимодействие пиридина **1** с избытком формальдегида приводит к образованию ранее неизвестных соединений (**5**). Выход продуктов реакций составляет 30–77%.



1: R = Ph (**a**); 4-MeOC₆H₄ (**б**);

4: R = Ph, R¹ = CH₂Ph (**a**); R = Ph, R¹ = Me (**б**); R = Ph, R¹ = Ph (**в**);

R = Ph, R¹ = 2-EtOC₆H₄ (**г**); R = Ph, R¹ = 2-MeC₆H₄ (**д**); R = Ph, R¹ = 3-MeC₆H₄ (**е**);

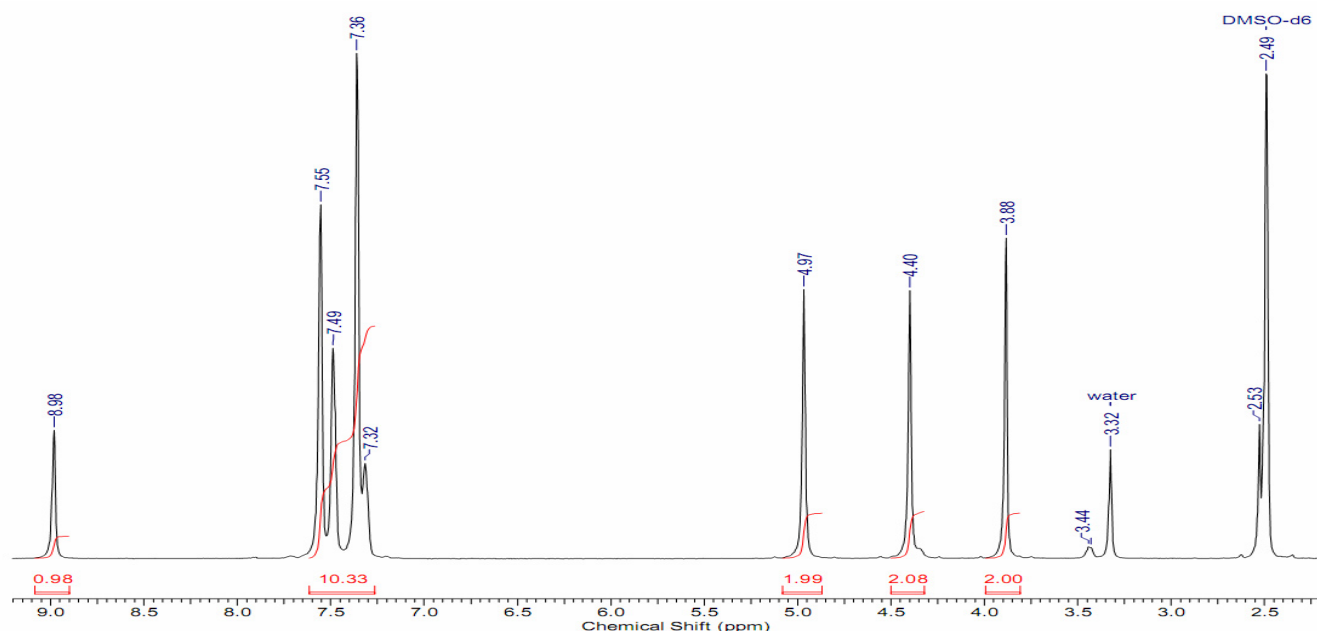
R = Ph, R¹ = 4-MeC₆H₄ (**ж**); R = Ph, R¹ = 4-MeOC₆H₄ (**з**); R = Ph, R¹ = 4-FC₆H₄ (**и**);

R = 4-MeOC₆H₄, R¹ = 4-MeC₆H₄ (**к**); R = 4-MeOC₆H₄, R¹ = CH₂C₆H₅ (**л**);

R = 4-MeOC₆H₄, R¹ = Me (**м**).

5: R = Ph (**a**)

Полученные соединения были проверены на индивидуальность методом ТСХ. Строение полученных соединений подтверждено спектральными данными (ИК, ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР, хроматомасс-спектрометрия).



[1] Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // Изв. АН; Сер. хим. – 2007, 12. - С. 2397.

[2] Доценко В.В., Фролов К.А., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // Изв. АН; Сер. хим. - 2009, 7. – С. 1436.

[3] Фролов К.А., Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // Изв. АН; Сер. хим. - 2012, 3. – С. 471.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ФТОРА В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО НАГРЕВА

Шаранов В. Ю.¹, Горобец Н. Ю.², Свечкарев Д. А.¹

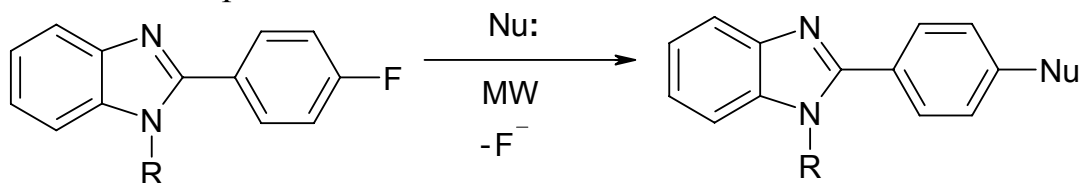
¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

² ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

valerii.sharapov@gmail.com

Исследование процесса нуклеофильного замещения фтора в производных 2-арилбензимидазола представляется интересной и актуальной задачей. Ранее нашей группой было показано, что подобный подход может эффективно применяться в качестве удобного метода введения нуклеофилов различной природы в структуру органических флуоресцентных красителей, с целью модификацию их свойств [1].

В данной работе исследован ряд модельных реакций замещения на примере 2-(4'-фторфенил)-бензимидазола и его N-алкильных производных, изучены закономерности прохождения этого процесса в условиях микроволнового нагрева.



R - H; Alk

В ходе работы было исследовано влияние добавок веществ кислотной и основной природы на ход процесса замещения, а также предпринята попытка объяснить наблюдаемые эффекты.

Процесс замещения был исследован при нескольких режимах нагревания и с применением различных нуклеофилов. Ход реакции контролировался методом ТСХ, а количественно влияние исследуемых параметров оценивалась на основании данных ВЭЖХ. Структуры полученных веществ были подтверждены методом спектроскопии ЯМР.

[1] Iliashenko R.Y., Gorobets N.Y., Doroshenko A.O., *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 5086-5089.

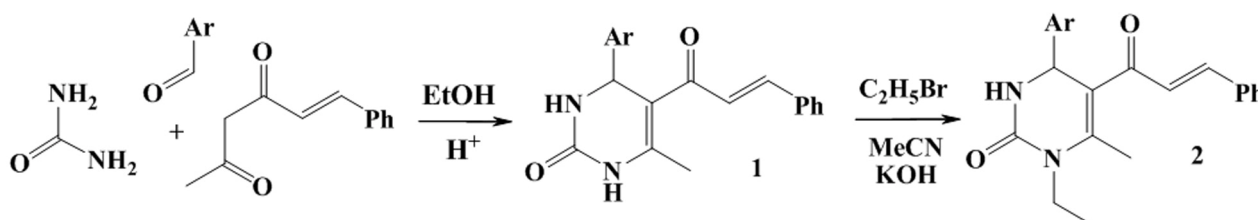
5-ЦИННАМОИЛПРОИЗВОДНЫЕ 3,4-ДИГИДРОПИРИМИДИН-2(1H)-ОНОВ

Швец Е. Г., Кулык О. Г., Колосов М. А., Орлов В. Д.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
fan25lena@rambler.ru

Соединения Биджинелли (производные 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-она), прежде всего, привлекают внимание своей биологической активностью. Синтез 5-функционализированных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов как с научной, так и с практической точки зрения представляется любопытным, так как функционализация заместителей в положении 5 затруднена.

Ранее было показано, что 1(N)-незамещенные 5-ацетил-6-метил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-оны взаимодействуют с ароматическими альдегидами неселективно, в то время как их 1(N)-алкилированные аналоги в тех же условиях легко вступают в реакцию Кляйзена-Шмидта, образуя 5-циннамоилпроизводные [1]. В то же время, открытым остается вопрос разработки общего способа получения 5-циннамоилпроизводных типа **1**, не содержащих заместителя в положении 1.



В настоящей работе мы изучили способы получения соединений **1** путем трехкомпонентной конденсации мочевины, альдегидов и циннамоилацетона по реакции Биджинелли, а также исследовали алкилирование указанных соединений в гетерогенной системе MeCN–KOH–H₂O с целью встречного синтеза соединения типа **2**.

Оказалось, что указанная трехкомпонентная конденсация протекает с удовлетворительными выходами, а алкилирование проходит, затрагивая как 1(N)-, так и 3(N)-положения дигидроцикла. Индивидуальные соединения типа **2** были выделены с помощью колоночной хроматографии (силикагель, EtOAc–CH₂Cl₂).

Индивидуальность веществ контролировалась с помощью ТСХ. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-, ¹H- и ¹³C-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

[1] Kolosov M.A., Orlov V.D., Vashchenko V.V., Shishkina S.V., Shishkina O.V. *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 2007. – Vol. 72, No. 9. – P. 1219–1228.

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА АМИДРАЗОНОВ ХИНОНОВ

Мурашевич Б. В., Шрейбер К. А., Гуменюк А. И.

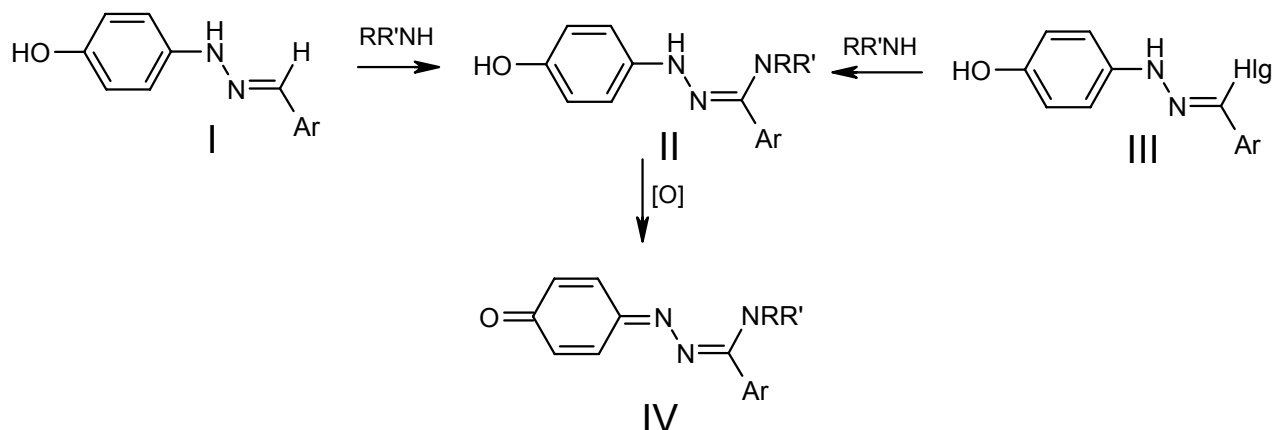
Государственное высшее учебное заведение

«Украинский государственный химико-технологический Университет»

murashevich@yahoo.com

Амидразоны различной природы широко используются в органическом синтезе, в частности, в качестве исходного материала для синтеза разнообразных азотсодержащих гетероциклов. Кроме того, зачастую амидразоны являются биоактивными соединениями, проявляя антибактериальную, диуретическую, противотуберкулезную и другие виды активностей. Некоторые амидразоны используются в сельском хозяйстве в качестве пестицидов [1].

Нами обнаружен удобный способ синтеза амидразонов структуры (II) реакцией аренальзинов хинонов (I) или их галогенпроизводных (III) с аминами различной природы. Большинство таких амидразонов имеют низкий окислительно-восстановительный потенциал и окисляются кислородом воздуха до амидразонов хинонов (IV):



Такая схема реализуется при взаимодействии указанных субстратов с ариламинами, диалкиламинами [2] и некоторыми моноалкиламинами. Эффективность реакции сильно зависит от заместителя в арилиденовом фрагменте молекулы. Строение полученных продуктов доказано совокупностью спектральных данных.

[1] Douglas G Neilson. Chemistry of amidrazones / Douglas G. Neilson , R. Roger , J. W. M. Heatlie , L. R. Newlands // Chem. Rev. – 1970. - №70 (1). - pp 151–170.

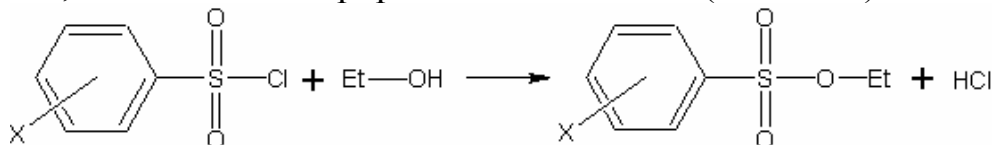
[2] Мурашевич Б.В. Синтез и реакции аренальзинов хинонов. : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03: защищена 16.12.11 : утв. 17.03.12 / Мурашевич Богдан Валериевич. – Днепропетровск, 2011. – 157 с.

ЭТАНОЛИЗ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ АРЕНСУЛЬФОХЛОРИДОВ

Языков Н. А., Чепурной С. А., Рублева Л. И.
Донецкий национальный технический университет
rubl2004@list.ru

Производные ароматических сульфосоединений достаточно хорошо изучены и широко применяются в различных областях народного хозяйства и медицины. Однако вопрос реакционности стерически напряженных субстратов всё ещё остается открытым из-за трудностей синтеза и исследования названных соединений.

Целью представленной работы явилось кинетическое изучение реакции этанолиза двух наборов аренсульфогалогенидов $X-ArSO_2Cl$, отличающихся количеством, положением и природой заместителей (303-323K):



Первую группу (A) представляют субстраты с $X=H-$, 4-Me-, 4-tBu-, 4-Cl-, 4-Br-, 3-NO₂-. Вторая группа (B) включает затрудненные соединения с орто-алкильными заместителями: $X=2,4,6-Me_3-$, 2,4,6-Et₃-, 2,4,6-*i*-Pr₃-, 2,4-Me₂-, 2,5-Me₂-, 2-Me-5-*t*-Bu-, 2,6-Me₂-4-*t*-Bu-, 2,3,5,6-Me₄-, 2-Me-, 2-Me-5-NO₂-, 2,4-Me₂-5-NO₂-, 2,4,6-Me₃-3-NO₂-. Данные таблицы указывают на ускорение процесса сольволиза со стороны обеих групп заместителей (A) и (B). Подобные реакционные закономерности как правило указывают на различие механизмов сольволиза [1]. Однако в нашем случае соблюдение для всех субстратов зависимости в координатах $\lg(k_{T1})-\lg(k_{T2})$ ($r=0,996-0,997$; $S=0,018-0,022$) указывает на реализацию единого механизма нуклеофильного замещения. Этот факт подтверждают и величины термодинамических параметров переходного состояния (ПС).

Характер аррениусовских зависимостей для затрудненных сульфохлоридов указывает на наличие отдаленной точки пересечения ниже экспериментального интервала температур, то есть кинетические исследования проводятся в предполагаемой зоне энтропийного контроля [2]. Действительно, независимо от X энтальпия ПС колеблется в пределах 60-67 кДж/моль, то есть варьируется на уровне 11% от её среднего значения. Возможно, мы имеем дело с изоэнтальпийной реакционной серией. Изменения энтропийного фактора $|T\Delta S^\ddagger|$ гораздо существеннее (51% от средней величины) и составляют 17-29 кДж/моль.

Табл – Эффективные константы и термодинамические параметры ПС для этанолиза X-ArSO₂Cl при 313К

№	X	$k_{эф} \cdot 10^4$, с ⁻¹	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)	ΔG^\ddagger , кДж/моль
Серия А					
1	H-	0,906±0,002	64,5±3,3	83,3±10,7	90,5±6,7
2	4- <i>t</i> -Bu-	0,682±0,084	62,2±2,1	92,3±6,5	91,1±4,1
3	4-Me-	0,822±0,002	65,1±1,7	81,6±5,5	90,6±3,4
4	4-Cl-	3,50±0,1	64,3±2,7	81,00±8,8	89,7±5,5
5	4-Br-	3,57±0,12	60,8±1,6	92,0±5,0	89,6±3,1
6	3-NO ₂ -	21,5±0,1	62,4±1,7	63,3±5,5	82,2±3,4
Серия В					
7	2,4,6- <i>i</i> -Pr ₃ -	1,16±0,01	63,7±0,6	83,3±2,0	89,8±1,3
8	2,6-Me ₂ -4- <i>t</i> -Bu-	5,70±0,1	61,2±1,5	78,4±4,9	85,8±3,1
9	2,4,6-Me ₃ -	4,99±0,01	66,9±3,9	60,4±12,5	85,8±7,9
10	2,3,5,6-Me ₄ -	4,05±0,05	62,4±3,5	77,6±11,0	86,6±6,9
11	2,4,6-Et ₃ -	1,44±0,01	66,4±2,8	72,7±8,9	89,1±5,6
12	2,4-Me ₂ -	1,03±0,01	63,9±2,6	83,4±8,5	90,0±5,3
13	2-Me-5- <i>t</i> -Bu-	1,83±0,02	64,0±0,4	78,6±1,2	88,6±0,7
14	2,5-Me ₂ -	1,13±0,01	66,3±0,4	75,2±1,2	89,8±0,8
15	2-Me-	1,02±0,01	66,2±1,6	76,3±5,2	90,1±3,3
16	2,4,6-Me ₃ -3-NO ₂ -	6,22±0,04	66,2±0,2	61,4±0,6	85,4±0,4
17	2,4-Me ₂ -5-NO ₂ -	5,46±0,1	68,3±2,9	55,5±9,3	85,6±5,8
18	2-Me-5-NO ₂ -	8,67±1,15	64,7±1,4	63,4±4,6	84,5±2,9

Таким образом, реакционность исследуемой системы характеризуется большой вариабельностью энтропийного фактора ПС, что определяет значительную роль стерических взаимодействий в ПС на характер протекания процесса. И причины нестандартного проявления орто-эффекта следует искать не в смене механизма процесса, а в конформационных особенностях структуры переходного состояния S_N2-типа [3,4].

- [1] T.W. Bentley, H.C. Harris, I.S. Koo *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1988, 783.
 [2] Рублева Л.И., Левандовский В.Ю., Мысык Д.Д., Языков Н.А. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. 2007. Вип. 119(9). С. 69–72.
 [3] Mikożajczyk M. *Phosphorous und Sulfur*. 1986, 27, 31.
 [4] С.І. Оковитий, Л.І. Рубльова, В.Ю. Левандовський, Хімічна термодинаміка і кінетика: збірка доповідей II Міжнародної наукової конференції Донецьк: ДВНЗ "ДонНТУ", 2012. – 94 с.

ВИКОРИСТАННЯ РИЦИНОВОЇ ОЛІЇ В СИНТЕЗІ ПОЛІУРЕТАНІВ

Ялови́кова А. І., Несте́рова О. Ю.

Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара

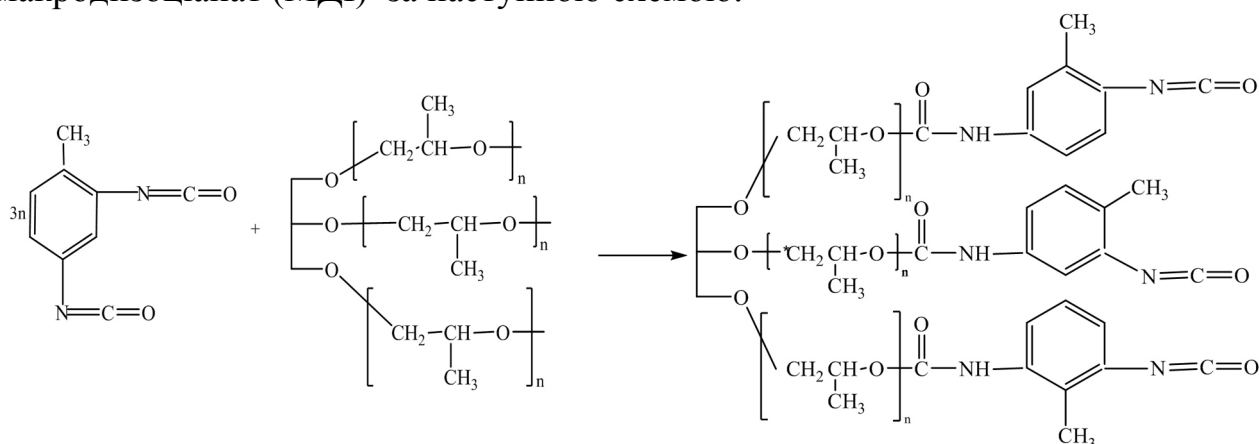
AlionkaYalovikova@yandex.ru

Відкриття поліуретанів стало визначним кроком у розвитку хімії полімерів. В результаті проведених дослідів були створені тисячі поліуретанових композицій та технічно цінних матеріалів на їх основі.

Лінійні поліуретани використовують в якості пластмас, еластомерів, пінопластів, для виготовлення лаків та емалей, клеїв, герметиків, штучних шкіряних виробів тощо. Поліуретанові лаки застосовують для захисту вологого бетону в якості товстошарових зносостійких покриттів. Широко розповсюджені у будівництві поліуретанові мастики, які мають високу зносо- і ударостійкість. Лакофарбові матеріали на основі біуретових похідних 1,6-гексаметилендіізоціанату використовують для захисту залізничного і міського транспорту, а також в авіа- і судобудівництві.

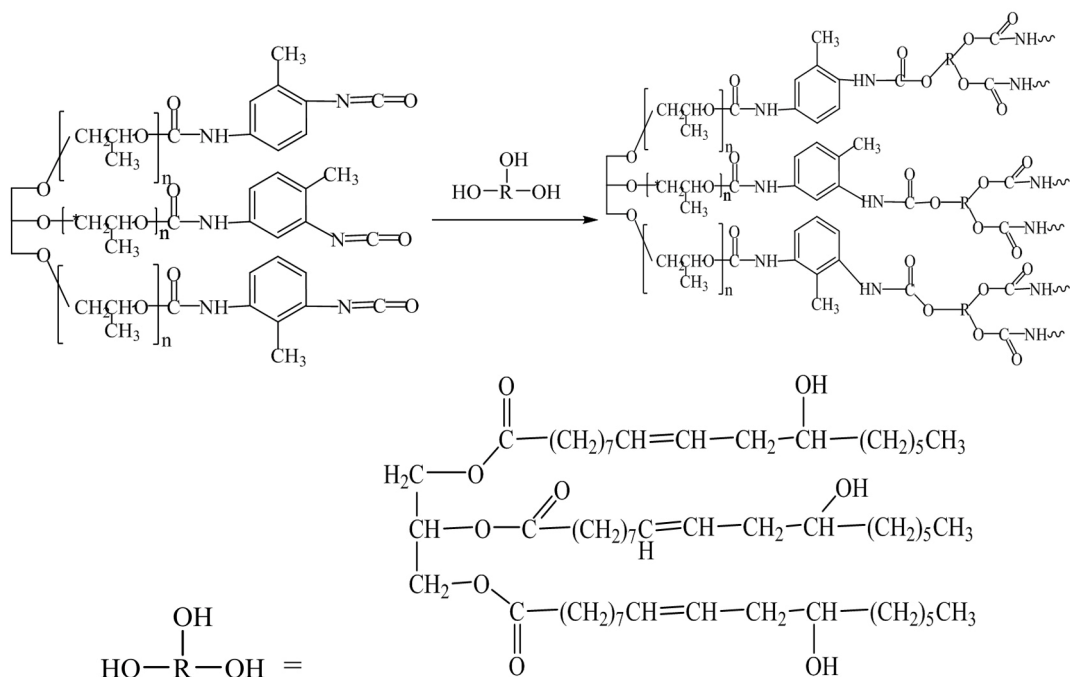
Рослинні олії вважають одними з найбільш перспективних поновлюваних сировинних матеріалів для створення полімерів через їх доступність, біологічний розпад і багатоцільове використання. За останнє десятиріччя з'явилося велика кількість розробок з виготовлення та використання полімерів на основі рослинних олій, отриманих шляхом різних модифікацій через радикальну, катіонну та обмінну полімеризацію. Полімери на базі модифікованих рослинних олій мають широкий спектр фізико-хімічних властивостей від м'яких гумових матеріалів до пластичної або жорсткої гуми.

Синтез полімерної композиції відбувався в два етапи: на першому етапі з 2,4-,2,6-толуїлендіізоціанату (80:20) та олігооксипропілену (3400) отримували макродіізоціанат (МДІ) за наступною схемою:



Синтезований МДІ – це в'язка прозора рідина з вмістом ізоціанатних груп 3,15÷3,25%.

На другому етапі проводили структурування МДІ при кімнатній температурі шляхом додавання різної кількості олігополіефірдіолу (Rokopol 2002) – зразки №2,4, або рицинової олії (РО) – зразки № 1,3, та каталізатору ДАБКО (третичний амін) з утворенням еластомерних матеріалів за схемою:



Для отриманих поліуретанів проведено визначення коефіцієнту вологопоглинання (ГОСТ 21513-76), міцності при розтягненні та відносного подовження (ГОСТ-18299-72).

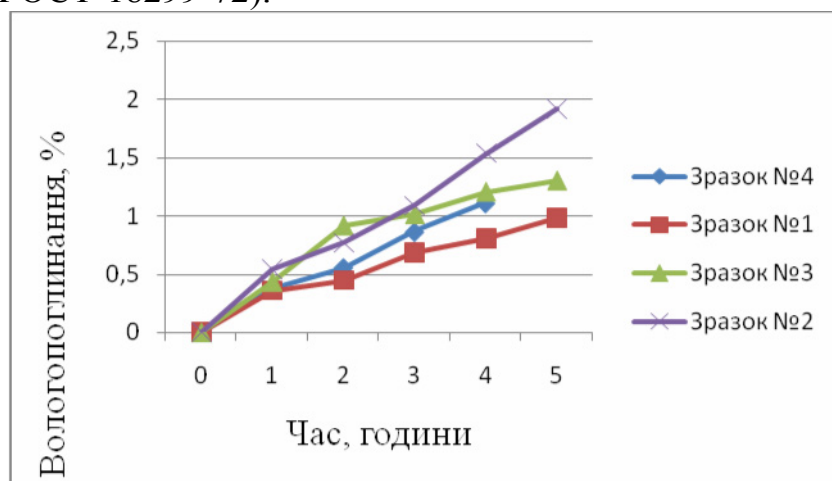


Рис.1 Залежність вологопоглинання поліуретанів (1-4) від часу

Табл.1 Фізико-механічні властивості поліуретанів

Зразок	Співвідношення компонентів (маса)	l, %	□, кПа
№1	МДІ:РО=1:0,9	195	784,5
№2	МДІ:Rokopol=1:0,75 (плівка)	350	122,5
№3	МДІ:РО=1:0,3	70	0,04
№4	МДІ:Rokopol=1:0,75 (твердіння у масі)	-	-

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЕГО И ТИМОЛОВОГО СИНЕГО В МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ КАТИОННОГО ПАВ С ДОБАВКАМИ БУТАНОЛА-1

Быкова О. С., Сунденко А. В., Камнева Н. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

smbblackhole@mail.ru

Мицеллярные растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) относятся к так называемым организованным средам. Они обладают целым рядом особенностей, благодаря которым являются альтернативой традиционным растворителям. Одна из таких особенностей – это способность мицелл концентрировать солюбилизированные компоненты, в том числе и красители [1].

Модификация мицелл ПАВ может осуществляться с помощью третьего компонента – ограниченно растворимого спирта. Устойчивость такого рода систем определяется преимущественно балансом между гидрофобным влиянием, т.е. тенденцией углеводородных хвостов ПАВ и спиртов к уменьшению их взаимодействия с водой путем агрегации, и сильными взаимодействиями головок ПАВ и спиртов с водной фазой.

Красители, связываемые мицеллами ПАВ, используются как зонды для исследования ультрамикрорегерогенной дисперсии, т.к. их спектральные и кислотноосновные характеристики чувствительны к природе микроокружения [2]. С другой стороны, изучение влияния микроокружения на поведение сложных соединений дает информацию, позволяющую целенаправленно влиять на свойства солюбилизированных реагентов.

В данной работе исследуется влияние мицеллярной среды катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) с концентрацией 0.01 моль/л с добавками бутанола-1 (0.8 моль/л) на свойства красителей (бромфенолового синего (ВРВ) и тимолового синего (ТВ)). Влияние добавок бутанола на протолитические свойства ТВ, ВРВ оценивали по изменению значений показателя «кажущейся» (apparent) константы диссоциации (pK_a^a).

В ультрамикрорегерогенной среде ПАВ молекулы красителя полностью связываются мицеллами, что объясняет увеличение показателя «кажущейся» константы диссоциации при переходе от водных к мицеллярным средам (уравнение (1)) [3].

$$pK_a^a = pK_a^i - \frac{\psi \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \quad (1)$$

где pK_a^i – показатель внутренней (intrinsic) константы диссоциации, ψ – электрический потенциал поверхности мицеллы в области нахождения молекулы индикатора.

Внутренняя константа диссоциации описывается уравнением (2):

$$pK_a^i = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_{R^{2-}}}{\gamma_{HR^-}} \quad (2)$$

где $\gamma_{R^{2-}}$ и γ_{HR^-} – коэффициенты активности переноса соответствующих частиц (R^{2-} и HR^-) из воды в мицеллярную фазу, а pK_a^w – показатель константы диссоциации красителя в воде.

В результате для обоих красителей (ВРВ, ТВ) наблюдается увеличение pK_a^a при добавлении ко-ПАВ (бутанол-1) (табл. 1).

Табл. 1 Влияние добавок бутанола на pK_a^a для ТВ, ВРВ

Краситель	0.01 моль/л СТАВ, 0.8 моль/л бутанол-1	0.01 моль/л СТАВ без бутанола-1	ΔpK_a^a
pK_a^a ВРВ	2.62±0.05	1.89±0.04	0.73±0.05
pK_a^a ТВ	9.26±0.03	8.73±0.03	0.53±0.03

Такое изменение pK_a^a может объясняться тремя факторами:

- о уменьшением плотности поверхностного заряда,
- о увеличением pK_a^i ,
- о одновременным увеличением pK_a^i и уменьшением ψ .

[1] Abu-Hamdiyyah M. // J. Phys. Chem. — 1986. — Vol. 90, N 7. — P. 1345-1349.

[2] Chaudhuri A., Romsted L.S. Yao J. // J. Am. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115, N 18. — P. 8362–8367.

[3] Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. — 326 с.

СТАБІЛІЗАЦІЯ КОЕФІЦІЄНТУ ПЕРЕТВОРЕННЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА ОКСИДУВАННЯМ РОБОЧОГО ЕЛЕКТРОДА

Блуденко А. В., Букет О. І., Нагорний О. В., Лінючева О. В., Ходак К. В.

Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут”

bluddd@mail.ru

Амперометричні сенсори уніфікованої серії НТУУ “КПІ” мають газодифузійні робочі електроди з матричним електролітом на основі водних розчинів й забезпечують утримання гомеостазу електрохімічної системи протягом гарантійного терміну служби і довше. Сенсори розраховані на безперервний моніторинг повітряного середовища з відносною вологістю від 30 до 95 % та короткочасні, тривалістю не більше кількох годин (у залежності від моделі сенсора), вимірювання в діапазоні від 16 до 100 % (без крапельної конденсації). При цьому, у сенсорів для вимірювань на рівні кількох ppm аналізованої речовини коефіцієнт перетворення відтворюється з похибкою менше 25 % від значення, встановленого останньою перевіркою.

Вимірювання вмісту газових домішок у повітрі робочої зони часто супроводжується різкими перепадами температури при перенесенні портативних газоаналізаторів з одного приміщення в інше, що різко підсилює дійсну зміну відносної вологості. Знизити вплив температури й відносної вологості на коефіцієнт перетворення сенсорів можна введенням додаткових дифузійних опорів у вигляді пористих або перфорованих діафрагм між аналізованим середовищем і робочим електродом сенсора. Такий спосіб стабілізації коефіцієнту перетворення має очевидний недолік – зниження чутливості сенсора до визначуваного компонента повітряного середовища, що у більшості випадків є небажаним.

Під керівництвом проф. Чвірука В.П. розпочата серія досліджень [1], спрямована на визначення природи приведенного дифузійного опору амперометричних газових сенсорів, який визначається за рівняннями [2]

$$I = K \cdot C + I_0 = C/R + I_0 \quad (1)$$

$$R = \frac{1}{K} = R_K + R_D + R_E \quad (2)$$

де I та I_0 – аналітичний та фоновий струмові сигнали сенсора, мкА; K – коефіцієнт перетворення, мкА/ppm; R – загальний приведений дифузійний опір та його складові, відповідно, для транспорту у газовій фазі за межами сенсора R_K та у його дифузійній діафрагмі R_D і приведений дифузійний опір робочого електрода R_E ; C – концентрація визначуваного компонента у повітрі, ppm.

Випробування амперометричних сенсорів уніфікованої серії НТУУ “КПІ” проводили як описано в [1, 2], з тією різницею, що повітря перед подачею в систему динамічного дозування повітряних газоповітряних сумішей пропускали через гігостат для підтримання постійної його вологості

незалежно від атмосферних умов та стану повітря в лабораторії. Постановка дослідів та їх обробка виконувалася відповідно до [1, 2] таким чином, щоб змінюючи одну з складових у рівнянні (2) екстраполяцією визначати або уточнювати значення інших.

Встановлено, що різнонаправлені перепади відносної вологості повітряних газоповітряних сумішей впливають на величину складової R_E непередбачуваним чином навіть при перепадах відносної вологості на кілька відсотків. Приблизно протягом першого місяця після виготовлення сенсора високої роздільної здатності вказана складова може сягати більше 50 % від загального опору R (за умови $R_D = 0$) і протягом доби змінюватися іноді у два рази. Кількамісячне зберігання сенсора після виготовлення або “тренування” протягом кількох тижнів повітряними сумішами сприяє стабілізації R при деякому (на 10...50 %) його зростанні, що навело на думку про вплив корозії.

Припустили, що потовщення фазових оксидних шарів на поверхні робочого електрода сприяє стабілізації положення меніску розчину електроліту у твердій матриці робочого електрода та товщини плівки розчину, що змочує стінки пор. Провели серію експериментів, у яких різними способами наносили на поверхню робочого електрода оксидні шари близькі за складом до найбільш вірогідних продуктів корозії твердої фази робочого електрода: анодуванням, термічним окисненням, осадженням за золь-гельними технологіями. Товщина шару досягала від десятків до 200 нм і оцінювалася за інтерференцією видимого спектру сонячного світла при найінтенсивнішій обробці електрода. Товщину до 150 нм умовно оцінювали як пропорційну до інтенсивності та тривалості впливу на робочий електрод.

Встановлено, що за будь-якого виду застосованої обробки робочого електрода абсолютне значення його складової R_E зростає (приблизно на 10...50 %) як і її внесок у загальне R . При цьому сенсор стає малочутливим до перепадів відносної вологості – величина R відтворюється з похибкою до 2 % при перепадах відносної вологості на 10...30 %. Більший вплив виявляє тривалість та інтенсивність обробки, ніж її вид. Розрахунки показали, що зниження чутливості сенсорів до перепадів відносної вологості не є пропорційним зменшенню ні R , ні R_E . Тобто, застосована обробка впливає на якусь окрему складову величини R_E , виявлення якої потребує додаткового дослідження.

[1] Chviruk V. P., Nedashkovskii V. A., Linyucheva O. V., Buket A. I. Mass transfer in amperometric gas sensors // Russian Journal of Electrochemistry – 2006. – V.42. – N.1. – P.71 – 80.

[2] Линючева О. В., Букет А. И., Нагорный А.В. Гомогенный медиаторный катализ для увеличения коэффициента преобразования амперометрических сенсоров // Sensor Electronics and Microsystem Technologies – 2012. – Т. 3 (9). – № 4. – С. 89 – 94.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИПИДОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ МАГНЕТИТА И ВОДОРОСЛИ *DUNALIELLA SALINA*

Бордюг А. И., Цихановская И. В., Денисова А. Ю., Скородумова О. Б.

Украинская инженерно – педагогическая академия

19nastyfa4ka19@mail.ru

В настоящее время обостряется проблема заболеваний населения. Многочисленные исследования людей показали, что жертвы заболеваний недополучали бета-каротин с едой. Поэтому применение микроводоросли *Dunaliella Salina*, которая содержит в себе примерно в 100 раз больше бета-каротина, чем морковь, в данной проблеме является актуальным.

Магнетит (Fe_3O_4) находит широкое использование в фармации и медицине. Установлено, что ультратонкий порошок магнетита обладает бактерицидными свойствами и благоприятно воздействует на организм человека.

Совместное использование микроводоросли и магнетита несет в себе научный интерес. Поэтому созданные комплексные пищевые добавки на основе липидов с добавлением ультратонкого порошка магнетита и микроводоросли *Dunaliella Salina* является актуальным направлением в науке.

В основу комплексной пищевой добавки легло приготовление устойчивой липидо-магнетитовой суспензии на основе свиного сала и сливочного масла с добавлением порошка магнетита и водоросли.

Целью работы являлось определение физико-химических характеристик наноструктурированных липидных систем с добавлением микроводоросли и наночастиц магнетита.

Определяли следующие физико-химические свойства суспензий, являющихся основными качественными показателями их жировой компоненты: йодное число, пероксидное число, кислотное число, число омыления, эфирное число и диеновые конъюгаты.

При добавлении магнетита в свиной жир, происходит рост чисел на 1-2%, что видимо связано с присутствием в составе порошка Fe (III). Причем, пероксидное число растет больше остальных, это обуславливается образованием быстро разрушающихся пероксидных радикалов под действием магнетита, поэтому рост других чисел незначителен.

Добавление водоросли, содержащей антиоксидантные компоненты и вещества, образующие с Fe_3O_4 комплексы, способствуют угнетению окислительной активности магнетита. Это приводит к уменьшению роста чисел.

Вопрос об образовании комплексов или мицелл водоросли с магнетитом важен и представляет определенный научный интерес.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИМИЗАЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Булнина З. Ю., Рубцов В. И.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

bunina_zinaida@mail.ru

Методология потенциометрического титрования в аспекте метода добавок достаточно эффективна для исследования свойств растворов и решения ряда аналитических задач, так как позволяет количественно отслеживать динамику изменения потенциала индикаторного электрода в зависимости от концентрации, силы электролита, присутствия фоновых солей и солей с общим ионом. Большой объем информации, получаемый за относительно малое время, возможность точного количественного учета разведения и изменения концентраций реагентов, а также возможность исследования процессов в цепях без переноса делают подход весьма точным и универсальным.

В работе исследована проблема количественного описания равновесий с совместным участием кислот различной силы и основности в присутствии солей с одноименными анионами и фонового электролита. Для описания математической модели равновесий использованы стандартные методы совместного решения уравнений закона действующих масс, уравнений материального баланса и электронейтральности. Исследованы способы решения, основанные на нахождении корней уравнений высоких степеней, решении системы нелинейных уравнений. Все итерационные методы решения имеют достаточно высокую сходимость, позволяющую найти решение с машинной точностью не менее чем за 10 шагов. Исследование проблемы проведено на созданной программной оболочке на базе электронных таблиц Microsoft Excel. Оптимизация параметров математических моделей осуществлялась с использованием надстроек Excel минимизацией взвешенной суммы квадратов невязок.

В зависимости от цели эксперимента в качестве оптимизируемых параметров выступали:

- концентрации компонентов титруемого раствора (задача определения концентраций, химический анализ растворов);
- концентрация титранта (задача стандартизации растворов);
- константа (или константы) равновесий (обратная задача химических равновесий).

Стабильный процесс сходимости итераций для всей совокупности данных эксперимента обеспечивался использованием в качестве начального приближения данных точного решения предыдущей точки титрования. Наиболее проблематичной областью адекватного описания экспериментальных данных является область точки эквивалентности – область, наиболее чувствительная к погрешностям задания начальных концентраций компонентов, рассчитываемых на основании данных об объемах смешиваемых

растворов. Небольшие смещения объема титранта (соизмеримые с погрешностью отсчета объема) в области скачка приводят к значительным искажениям функции отклика, что потребовало введения статистических весов. Поскольку расчет параметров любой модели основан на сопоставлении функциональной зависимости изменения свойств раствора, использование области точки эквивалентности в большинстве случаев оказалось излишним.

Эффективным приемом для определения параметров моделей оказалась совместная оптимизация двух и более кривых титрования, проведенных в одном и том же гальваническом элементе, с одинаковыми исходными данными, но различных по отношению к качественному составу раствора, например, а) в отсутствие и в присутствии добавок солей слабых кислот с общим анионом; б) обработка кривой титрования стандартной кислоты совместно с исследуемой при определении констант диссоциации; в) совместная оптимизация параметров кривых титрования сильной кислоты и двухосновной для определения констант равновесий и т.п.

Исследована проблема учета изменения ионной силы растворов в процессе титрования слабых кислот, что приводит к изменению коэффициентов активности ионов.

В качестве примеров приводится экспериментальное определение концентрации слабых кислот титрованием смеси кислот сильной щелочью посредством совместной оптимизации результатов титрования смеси кислот и смеси с добавками солей с одноименными анионами. Проведена стандартизация растворов щелочи по кривой потенциометрического титрования по принятым стандартам – щавелевой кислоте (янтарной кислоте) с использованием известных значений констант равновесий кислот. Исследовано решение обратной задачи химических равновесий – определены константы диссоциации одноосновных и двухосновных кислот по данным потенциометрического титрования в цепях с переносом и без переноса. Показана возможность и информативность использования для расчетов констант измерений ЭДС элементов, проведенных до скачка титрования, в кислой области, где минимальные погрешности влияния атмосферного углекислого газа. Существенное влияние на точность определения параметров оказывает чистота растворов щелочи, используемой для титрования, требующих надежной защиты от атмосферного углекислого газа и надежной стандартизации. Так как исследование области скачка (для слабых кислот в щелочной области) не является обязательным, возможно в качестве индикаторного электрода использование хингидронного электрода, что значительно упрощает проведение эксперимента.

Математическая оболочка программы является универсальной – без каких-либо изменений может быть использована для решения как прямой, так и обратной задачи химических равновесий, а также в целях проведения прецизионного химического анализа растворов.

ВАЛИДАЦИЯ МОДЕЛЕЙ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ ДЛЯ МД МОДЕЛИРОВАНИЯ И СТРУКТУРА ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА

Вовчинский И. С., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Vovchinsky7898@gmail.com

Считается, что впервые физиологический раствор появился в 1831 году во время эпидемии холеры в Европе как средство борьбы с обезвоживанием организма. С тех пор появилось множество рецептов физиологических растворов для различных целей [1]. В данной работе рассматривается простейшая из них – 0,9% раствор хлорида натрия в воде.

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование играет важную роль в прогнозировании свойств и процессе разработки новых лекарственных средств. Для корректного моделирования необходимо не только иметь адекватную модель биоактивной молекулы, но и правильно воспроизвести среду организма человека. С этой точки зрения физиологический раствор по сравнению с чистой водой, несомненно, является более адекватной моделью среды.

Для получения достоверных результатов важно выбрать модели воды, ионов натрия и хлора, которые воспроизводят структурные и динамические свойства физиологического раствора. Целью нашей работы является сравнительный анализ существующих моделей силовых полей воды, Na^+ , Cl^- и исследование микроструктуры физраствора.

В качестве модели воды была использована SPC/E модель [2], которая с одной стороны не ресурсозатратна, а с другой - хорошо воспроизводит многие физико-химические свойства конденсированной фазы, включая коэффициент самодиффузии (КСД) [3]. Для проведения первого этапа отбора было выбрано по 6 моделей силовых полей ионов Na^+ и Cl^- [4-8]. Первый этап заключался в моделировании бесконечно разбавленных растворов ионов (1 ион и 511 молекул воды) с помощью программного пакета MDNAES [9] в NPT и NVT ансамблях. В качестве валидационного свойства был выбран КСД ионов, который сравнивали с соответствующими экспериментальными данными [10]. Было выполнено МД моделирование 8 параллельных систем для каждой модели иона при $T = 298 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм}$ с временем уравнивания 1нс и временем расчета свойств 1нс. В результате были отобраны пары моделей ионов #1 [7] и #2 [8].

Для отобранных пар ионов было проведено моделирование физиологического раствора (5 Na^+ , 5 Cl^- , $1786 \text{ H}_2\text{O}$, $\rho = 997.048 \text{ кг/м}^3$) в NVT ансамбле при $T = 298 \text{ K}$ с целью уточнения значений КСД ионов и исследования микроструктуры физраствора в терминах функции радиального распределения (ФРП) и текущих координационных чисел (ТКЧ). В таблице 1 приведены результаты расчета КСД ионов, D , по формуле Грина-Кубо (ГК) и Энштейна (Э).

Из всех рассмотренных моделей силовых полей модель #2 показала наилучшее воспроизведение КСД ионов, поэтому именно эта модель может быть рекомендована для прогнозирования транспортных свойств биомолекул в физрастворе.

На рис. 1 приведены межйонные ФРП пары $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ для обеих моделей силовых полей ионов. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что вне зависимости от выбранной модели ионов, в растворе можно идентифицировать как контактные ионные пары с межйонным расстоянием около 0.3 нм, так и разделенные растворителем ионные пары с межйонным расстоянием около 0.45-0.5 нм.

Табл. 1 Расчетные и экспериментальные значения КСД ионов в физрастворе

$D \cdot 10^5, \text{cm}^2/\text{c}$	Формула ГК	Формула Э	Эксперимент [10]
#1 Na^+	1.44 (3)	1.41 (7)	1.334
#2 Na^+	1.36 (4)	1.37 (5)	
#1 Cl^-	1.29 (4)	1.31 (6)	2.038
#2 Cl^-	1.66 (4)	1.64 (6)	

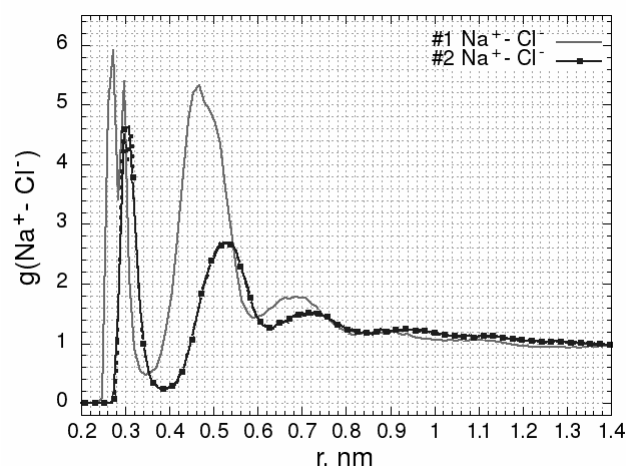


Рис. 1 ФРП $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ для пар моделей силовых полей #1 [7] и #2 [8].

- [1] Sherif Awad, S.P. Allison, D.N. Lobo // *Clinical Nutrition*, 2008, Vol. 27, P. 179.
 [2] H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma // *J. Phys. Chem.*, 1987, Vol. 91, P. 6269.
 [3] M.W. Mahoney, W.L. Jorgensen // *J. Chem. Phys.*, 2001, Vol. 114, P. 363.
 [4] Gromacs-4.5.3/share/top/oplsaa.ff/ffnonbonded.itp.
 [5] Gromacs-4.5.3/share/top/charmm27.ff/fnonbonded.itp.
 [6] S. Koneshan, J.C. Rasaiah, // *J. Chem. Phys.*, 2000, Vol. 113, P. 8125.
 [7] S. Koneshan, J.C. Rasaiah, L.X. Dang // *J. Chem. Phys.*, 2001., Vol. 114, P. 7544.
 [8] О.Н. Калугин, Я.В. Колесник // Молекулярно-динамічне моделювання конденсованих неупорядкованих систем: Методичні вказівки з курсу.– Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2006.– 95 с.
 [9] О.Н. Калугин, М.Н. Волобуев, Я.В. Колесник // Вестник Харьковского университета. 1999. №454. Химия. Вып.4(27). С. 58.
 [10] D.R. Lide // *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th Edition*, 2010.
 [11] R.Mancinelli, A.Botti, F.Bruni, M.A. Ricci, A.K. Soper // *J. Phys. Chem. B.*, 2007, Vol. 111, P. 13570.

ТЕРМООКСИДОВАЛЬНА ДЕКТРУКЦІЯ КОБАЛЬТВИСНИХ СІТЧАСТИХ ПОЛІТЕРУРЕТАНІВ

Гаголкина З. О., Лобко Є. В., Козак Н. В., Нестеренко Г. М., Кленко В. В.
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
GagolkZoya@i.ua

Імобілізація *in situ* β -дикетонату кобальту (3+) в матрицю сітчастого поліуретану (СПУ) веде до структурування систем та відповідної зміни фізико-хімічних, в тому числі термічних, властивостей матеріалів [1]. Дослідження термоокиснювальної деструкції кобальтвмісних СПУ (5%_{мас.}) з різним часом формування систем проводили методом термогравіметрії. Для гомогенного введення сполуки металу та для регулювання часу формування полімерної плівки синтез СПУ проводили в дихлорометані (CH₂Cl₂) з часткою 50, 64,5 та 73,4 %, що відповідає приблизно 5, 10 та 15 мл CH₂Cl₂ (СПУ-1, СПУ-2, СПУ-3), відповідно.

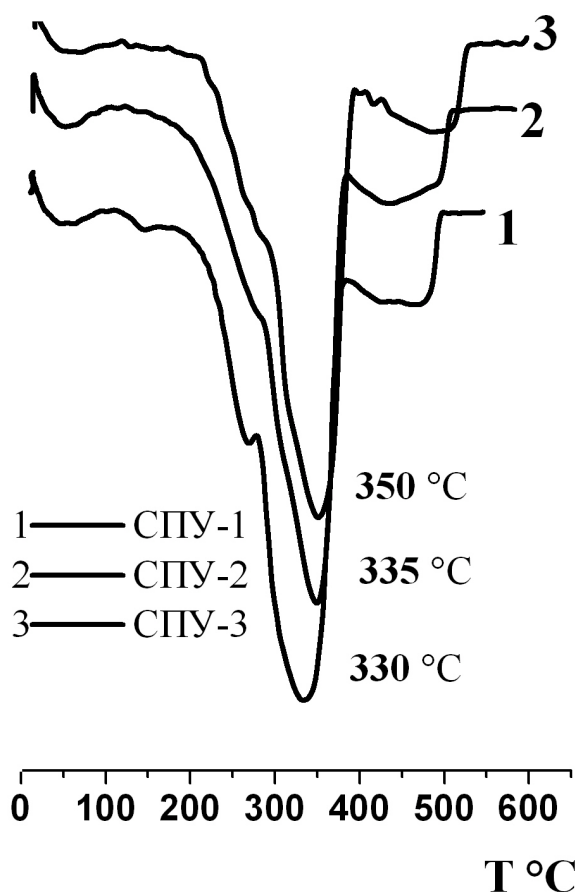


Рисунок. Криві ДТГ для модифікованих 5% Co(acac)₃ СПУ з різним часом формування.

З рисунку видно, що зі збільшенням часу формування систем температура при максимальній швидкості розкладу ($T_{\text{макс.}}$) зразків на стадії в температурному інтервалі 110-330 °С, яка відповідає термоокиснювальній

деструкції уретанових зв'язків, зсувається в бік вищих температур на 10 °С. При цьому зі зростанням часу формування систем спостерігається розширення температурного інтервалу стадії деструкції за рахунок зсуву температури закінчення відповідної стадії на 20 та 50 °С.

Також видно, що зі збільшенням часу формування систем температура при максимальній швидкості розкладу зразків, яка пов'язана з деструкцією етерних зв'язків, зсувається від 330 до 350 °С і супроводжується зменшенням втрати маси що може бути пов'язано з утворенням додаткової сітки координаційних зв'язків між комплексами металів та полімерними ланцюгами та формуванням більш врівноважених систем зі зростанням часу формування.

[1] Nizelskii Yu., Kozak N. In situ nanostructured polyurethanes with immobilized transition metal coordination complexes // *Macromolecular Sci. Part B: Phys.* 2006. V.46. - P.97-110.

СОЛЬВАТАЦИЯ И АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ ЛИТИЯ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Горобец М. И.

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины
gmi.konst@mail.ru

Проблема определения состава растворов представляет большой интерес, особенно для неводных электролитов, используемых для литий-ионных источников тока [1]. Колебательная спектроскопия позволяет охарактеризовать явления сольватации катионов и анионов, различить ионные пары, разделенные растворителем, контактные ионные пары и более сложные агрегаты, а также оценить равновесия между частицами в системе [2,3].

В данной работе ионные равновесия в растворах солей лития в диметилсульфоксиде (ДМСО) охарактеризованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Исследованы системы LiBF_4 -ДМСО, LiCF_3SO_3 -ДМСО и LiClO_4 -ДМСО в интервале концентраций 0.05-0.25 мол. долей соли.

В индивидуальном ДМСО линия, соответствующая симметричному CSC-валентному колебанию молекулы, состоит из двух компонент: низкочастотной, отвечающей колебаниям мономерных молекул, и высокочастотной, отвечающей колебаниям димеров ДМСО. Считая, что интенсивности соответствующих компонент контура линии пропорциональны концентрациям, были получены значения констант самоассоциации K_a , варьирующие в пределах от 0.20 (23 °C) до 0.081 (100 °C). Их температурная зависимость позволяет впервые определить энтальпию самоассоциации ДМСО $\Delta H = -11.7 \pm 0.9$ кДж/мол.

В системах LiX-ДМСО установлены спектроскопические проявления сольватации катионов молекулами ДМСО и водородной связи между молекулами ДМСО и анионами. Определены концентрации мономерных, димерных и входящих в сольватную сферу катиона лития молекул ДМСО; свободных и входящих в сольватную сферу аниона молекул растворителя; свободных анионов, ионных пар, разделенных растворителем (ИППР), и контактных ионных пар (КИП).

На рис. 1, а (система LiBF_4 -ДМСО) видно, что с ростом концентрации соли концентрация димеров ДМСО убывает быстрее, чем концентрация мономеров. Из этого следует, что образование сольватоккомплексов приводит к разрушению циклических димерных молекул ДМСО, образованных за счет диполь-дипольной связи, т.е. ион-дипольная связь ионов лития с растворителем прочнее диполь-дипольной связи в димерах. Учитывая это, можно с уверенностью утверждать, что энтальпия образования сольватоккомплексов превышает энтальпию самоассоциации ДМСО.

По зависимостям концентраций структурных единиц растворов можно сделать заключения о составе сольватов и ионных пар, образующихся в исследуемых системах. Так, в растворе, содержащем 0.10 мол. доли LiCF_3SO_3 , присутствуют лишь сольватированные катионы и анионы. В растворах,

содержащих 0.10 мол. доли LiBF_4 и LiClO_4 , присутствуют преимущественно ИПРР (рис. 2). В наиболее концентрированных растворах, содержащих 0.25 мол. доли соли, ИПРР содержат меньше количество сольватирующего катион и водородно-связанного с анионом растворителя. Кроме них, в системе появляются КИП.

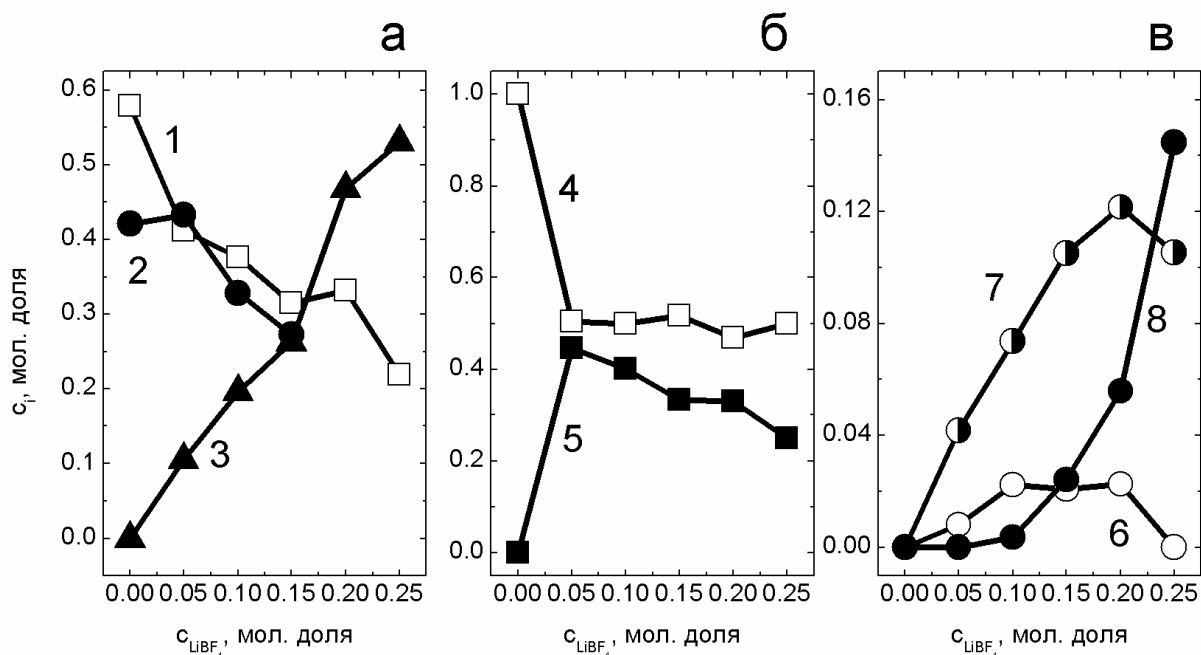


Рис. 1. Зависимость концентрации мономерных (1), димерных (2) и входящих в сольватную сферу катиона лития (3) молекул ДМСО; свободных (4) и входящих в сольватную сферу фтороборат-иона (5) молекул растворителя; свободных анионов (6), ионных пар, разделенных растворителем (7), и контактных ионных пар (8) от состава раствора.

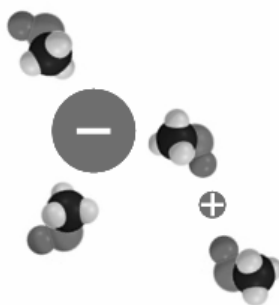


Рис. 2. Модель ионной пары, разделенной растворителем, в растворе LiClO_4 – ДМСО, содержащем 0.10 мол. доли соли.

- [1] Gores H.J., Barthel J., Zugmann S. at al. in: Handbook of Battery Materials, Second Edition. / Ed. by C. Daniel and J.O. Besenhard. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. P. 525-626.
- [2] Perelygin I.S. in: Ionic solvation. / Ed. by G.A. Krestov. Chichester: Ellis Horwood, 1994. P. 100-207.
- [3] Alía J.M. in: Handbook of Raman spectroscopy, from the research laboratory to the process line. / Ed. by I.R. Lewis, H.G.M. Edwards. New York: Marcel Dekker, 2001. P. 617-683.

АДСОРБЦИЯ ТВИНОВ ИЗ СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ НА ПАРАФИНЕ

Стрельцова Е. А., Гросул А. А., Попова И. В.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
A-Grosul-11@yandex.ua

Неидеальное поведение систем, содержащих смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) при их адсорбции на твердых поверхностях, связанное с синергизмом или антагонизмом между молекулами ПАВ разной природы [1] представляет не только теоретический интерес, но и может быть широко использовано в практических целях.

В данной работе исследованы закономерности адсорбции анионного и неионогенных ПАВ из смешанных водных растворов низкоэнергетической поверхностью парафина. Объектами исследования служили анионное ПАВ - додецилсульфат натрия (ДДСН) и неионогенные ПАВ - Твин-40, Твин-60, Твин-80, в качестве адсорбента использовали 1 % водную суспензию парафина.

В результате проведенных исследований обнаружен синергетический эффект адсорбции смеси ДДСН и Твинов на границе раздела фаз раствор – твердое тело: адсорбция исследуемых ПАВ из смешанных растворов парафином превышает их адсорбцию из индивидуальных растворов. Адсорбция Твинов на парафине из смешанных растворов, содержащих ДДСН с мольной долей 0,2 и 0,5 возрастает, адсорбция ДДСН возрастает при всех исследуемых соотношениях компонентов. Кроме того, синергетический эффект проявляется и в уменьшении общей концентрации ПАВ необходимой для достижения максимальной адсорбции на твердой поверхности парафина.

Расчет состава адсорбционного слоя (χ^T) и параметров взаимодействия молекул и ионов ПАВ (β^T) в последнем согласно подходу Рубина-Розена [2,3] показывает, что смешанный слой на границе раствор – твердое тело, так же как и на границе раствор – воздух обогащен молекулами Твинов уже при небольшом их содержании в смешанном растворе. Наиболее сильное притяжение между Твином и ДДСН наблюдается в смешанных растворах при их стехиометрическом соотношении.

Проведенный анализ экспериментально полученных изотерм адсорбции исследуемых ПАВ с помощью основных уравнений изотерм адсорбции показал, что уравнение Фрейндлиха можно использовать для описания изотерм адсорбции Твинов и ДДСН из смешанных растворов при всех исследуемых соотношениях компонентов в области средних концентраций. Значения постоянной n изменяются в зависимости от состава раствора. В случае адсорбции ПАВ из смешанных растворов с мольной долей Твина 0,2; 0,5 и 0,8 - $n > 1$; $n \rightarrow 1$ и $n < 1$ соответственно. Уравнение Гильдебранда справедливо для адсорбции ПАВ из смешанного раствора при содержании Твина с мольной долей не больше 0,5. Уравнения Лэнгмюра и Хилла – де Бура описывают экспериментальные изотермы адсорбции исследуемых ПАВ только при

небольшом содержании Твина в смешанном растворе. Значения величины $\ln K_1$, характеризующей взаимодействия адсорбат – адсорбент, изменяются в ряду ДДСН-Твин-40 > ДДСН-Твин-60 > ДДСН-Твин-80. Значения константы K_2 для адсорбции исследуемых ПАВ из смешанных растворов велики. Вероятно, это связано с тем, что при адсорбции ДДСН и Твинов из смешанных систем на поверхности парафина образуются смешанные мицеллы ПАВ, имеющие достаточно крупные размеры по сравнению с агрегатами ПАВ, адсорбирующимися из индивидуальных растворов.

Анализ полученных данных по адсорбции исследуемых ПАВ на поверхности парафина позволяет его рекомендовать для использования в качестве эффективного адсорбента и флотационного носителя анионных и неионогенных ПАВ.

[1] Иванова Н.И., Волчкова И.Л., Щукин Е.Д. О проявлении синергизма в бинарной смеси неионогенного и катионного поверхностно-активных веществ // Коллоид. журнал. – 1996. – Т.58, № 2. – С. 188-192.

[2] Rubingh D.N. Solution Chemistry of Surfactants / Ed. by K.L. Mittal. - N.Y. - L.: Plenum Press., 1979. - V.1. - P. 337.

[3] Rosen M.J. Phenomena in Mixed Surfactant Systems / Ed. by J.F. Scamehorn. Washington: Am. Chem. Soc., 1986. - 349 p.

ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ TiO_2 , СЕНСИБІЛІЗОВАНОГО 1,3,3-ТРИМЕТИЛ-2[3-(1,3,3-ТРИМЕТИЛ-1,3-ДИГІДРО-2Н-ІНДОЛ-2-ІЛІДЕН)ПРОП-1-ЕНІЛ]-3Н-ІНДОЛІУМ BF_4^-

Гусяк Н, Кобаса І.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

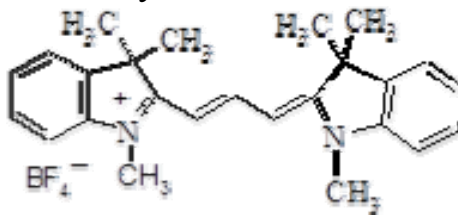
IKobasa@rambler.ru

Серед світлочутливих напівпровідникових систем особливе місце займають системи, які складаються із напівпровідника та барвника-сенсibilізатора, що утримується на його поверхні завдяки хемосорбції або фізичній адсорбції.

Спосіб сенсibilізації, який звичайно застосовується і полягає в додаванні барвників до реакційної суміші, має недоліки. Один з них, який особливо сильно проявляється тоді, коли барвник погано сорбується на напівпровіднику і добре розчиняється в реакційній суміші. В цьому випадку для зміщення адсорбційно-десорбційної рівноваги в бік адсорбції необхідні великі концентрації барвника в розчині, а це призводить до значного ефекта внутрішньої світлофільтрації. Щоб усунути цей недолік, у праці [1] було запропоновано створення гетероструктур (ГС), в яких барвники (Б), нанесені на напівпровідники в потрібній кількості, покриваються полімерною плівкою (П), яка запобігає розчиненню барвника і при цьому не заважає перебігу електронних процесів на межі поділу.

Гетероструктури такого типу синтезовані в [1], виявилися досить активними в фотокаталітичному процесі розкладу води. Безумовно, важливо з'ясувати, наскільки такий підхід до створення ефективних світлочутливих систем має загальний характер і встановити можливість застосування його для створення сенсibilізованих фотокаталітичних блоків для проведення інших окисно-відновних реакцій, а також використання інших барвників і напівпровідників як компонентів блоків. З цією метою нами були синтезовані та досліджені в фотокаталітичному процесі відновлення метиленового блакитного (МБ) формальдегідом нові гетероструктури на основі TiO_2 та поліметинового барвника.

Для одержання ГС використовували катіонний поліметиновий барвник 1,3,3-триметил-2[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)проп-1-еніл]-3Н-індоліум BF_4^- та діоксид титану з площею питомої поверхні $50 \text{ м}^2/\text{г}$.



Фотокаталітичну активність (ФКА) ГС TiO_2 /Б/П оцінювали за швидкістю знебарвлення розчину МБ формальдегідом [2].

Табл. Фотокаталітична активність ГС TiO₂/Б/П з різним вмістом барвника-сенсibilізатора під час опромінення світлом різних спектральних ділянок

№ п/п	Вміст барвника, мг/г	ФКА, мг/(мл·хв·м ²)	
		310 нм < λ < 400 нм	λ > 400 нм
0	0	1,6·10 ⁻¹	0
1	0,019	5,0·10 ⁻²	3,4·10 ⁻²
2	0,094	3,1·10 ⁻²	6,3·10 ⁻¹
3	0,188	7,7·10 ⁻³	9,7·10 ⁻¹
4	0,94	3,8·10 ⁻³	8,0·10 ⁻¹
5	1,88	1,1·10 ⁻³	7,4·10 ⁻²

Установлено, що в системах з гетероструктур фотокаталітичні процеси відновлення МБ індукуються при дії світла, яке поглинається як TiO₂, так і барвником-сенсibilізатором. Однак залежності ФКА від вмісту останнього істотно відрізняються. У випадку дії світла на напівпровідник ФКА монотонно зменшується зі збільшенням концентрації барвника, а при фотозбудженні сенсibilізатора – спочатку збільшується, а потім знижується.

Вивчення впливу гетероструктур на процес фотовідновлення МБ показало, що вони поведуться по-різному в залежності від того, світло якої спектральної ділянки використовується для фотозбудження. Під час опромінюванні реакційної суміші видимим світлом останнє поглинається як барвником-сенсibilізатором, що входить до складу гетероструктури, так і МБ, який знаходиться в розчині. Процес відновлення МБ, який при цьому відбувається, є результатом фотокаталітичної дії гетероструктур. Дослідження показало, що під час заміни П/Б/TiO₂ на TiO₂ реакція в тих же умовах практично не проходить. Як видно з даних табл., у системі, що містить ГС зі збільшенням у них вмісту барвника ФКА спочатку зростає, а потім, досягнувши певної граничної величини, зменшується. Зовсім інша залежність активності від кількісного складу ГС спостерігається, якщо їх опромінювати не видимим, а УФ-світлом, яке поглинається, в основному, діоксидом титану. Виявилось, що найвища активність притаманна вихідному немодифікованому зразку.

[1] Крюков А.И., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. Молекулярный дизайн в фотокатализе: физико-химические принципы создания высокоэффективных фотокаталитических окислительно-восстановительных систем // Теорет. и эксперим. химия. – 1994. – Т. 30, №4. – С. 175–191.

[2] Kobasa I., Kondratyeva I., Husyak N. Spectral and photocatalytic properties of heterostructures with bisquinocyanine dye and ZnO, ZrO₂ and SiO₂ // Functional Materials Letters. – 2010. – Vol.3. – №4. – P.233–236.

ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ ТА ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ НАНОКОМПЗИТИ З ПРОТОНПРОВІДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Демчина О. І.

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

demchynaoksana@ukr.net

На даний час великий інтерес дослідників викликають органо-неорганічні наноккомпозити, одержані золь-гель методом, які завдяки своїм фізико-хімічним властивостям знаходять широке застосування у сучасних технологіях, наприклад, у виготовленні мембран для паливних елементів, що набувають чимраз більшого поширення в світі у зв'язку з паливно-енергетичною кризою.

Полімерний матеріал синтезували на основі мономерів акриламід, акрилонітрилу і калієвої солі 3-сульфопропілакрилату; для синтезу органо-неорганічного матеріалу (ОНМ) використовували ці ж мономер та золь-гель систему (ЗГС) на основі тетраетоксисилану. Вміст ЗГС в композиціях складав 5 – 20% ваг. Матеріали синтезували методом радикальної фотоініційованої кополімеризації.

Питома провідність синтезованих матеріалів була визначена методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот $10 - 10^6$ Гц (рис. 1) і становила порядку 10^{-4} См/см.

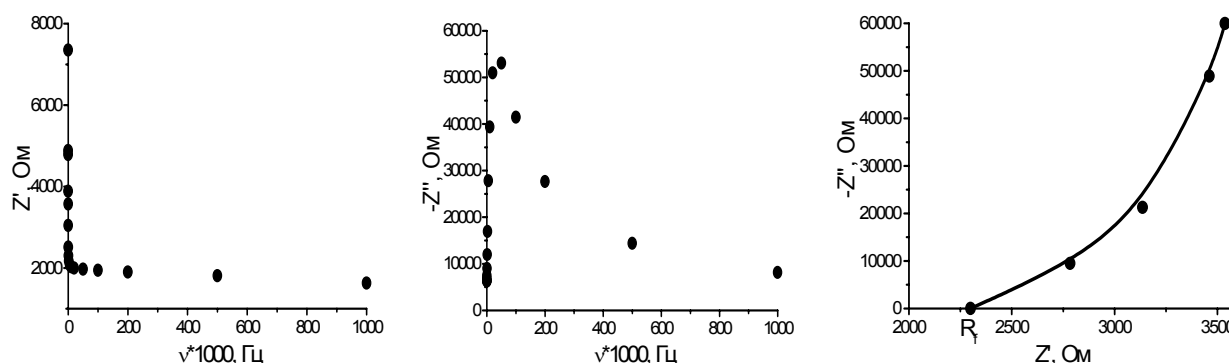


Рис. 1. Частотні залежності дійсного та уявного опорів і діаграма Найквіста для зразка ОНМ (20 % ЗГС)

Питома протонна провідність незначно зростала із збільшенням вмісту неорганічної складової в наноккомпозиті, вмісту сульфогруп і зшиваючого агента – N,N' -метиленбісакриламід.

Температурна залежність протонної провідності синтезованих матеріалів в діапазоні температур $0 - 40^\circ\text{C}$ носить арреніусівський характер. Визначено енергію активації протонної провідності - 0,19 еВ. Зростання провідності із підвищенням температури пов'язане із зростанням вільного об'єму системи. При цьому інтенсифікується сегментальний рух молекул полімера, що дозволяє іонам перестрибувати з одного місця на інше та забезпечує шлях для руху іонів.

З вимірених значень протонної провідності були обчислені концентрації мобільних протонів, їхня рухомість і коефіцієнти дифузії (табл. 1).

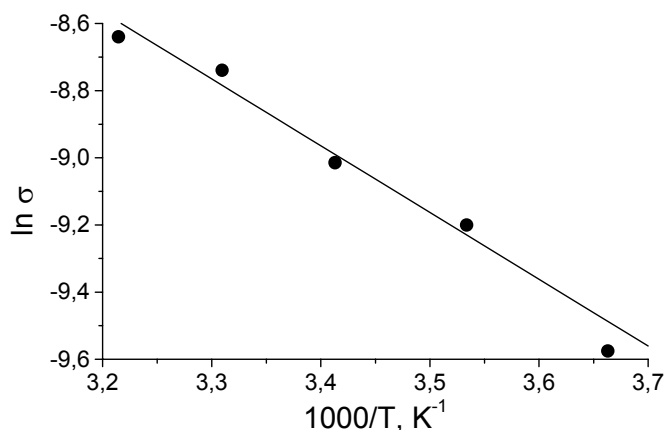


Рис. 2. Температурна залежність провідності для зразка ОНМ (20 % ЗГС)

Табл. 1. Транспортні параметри протонів у зразку ОНМ (20 % ЗГС)

T, K	Число мобільних іонів n, м ⁻³	Мобільність іонів μ, м ² В ⁻¹ с ⁻¹	Коеф. дифузії D, м ² с ⁻¹
0	1,70*10 ²³	1,28*10 ⁻⁹	1.87*10 ⁸
10	2,13*10 ²³	1,67*10 ⁻⁹	2.54*10 ⁸
20	2,85*10 ²³	2,14*10 ⁻⁹	3.38*10 ⁸
30	3,31*10 ²³	3,30*10 ⁻⁹	5.31*10 ⁸
40	3,38*10 ²³	3,27*10 ⁻⁹	5.50*10 ⁸
50	2,50*10 ²³	4,70*10 ⁻⁹	8.44*10 ⁸
60	2,22*10 ²³	4,70*10 ⁻⁹	8.50*10 ⁸

Температурні залежності обчислених величин носять арреніусівський характер (рис. 3).

Таким чином, синтезовані полімерні матеріали та органо-неорганічні наноккомпозити характеризуються високою протонною провідністю, зумовленою великою концентрацією протонів, їхніми високими рухомістю і коефіцієнтом дифузії.

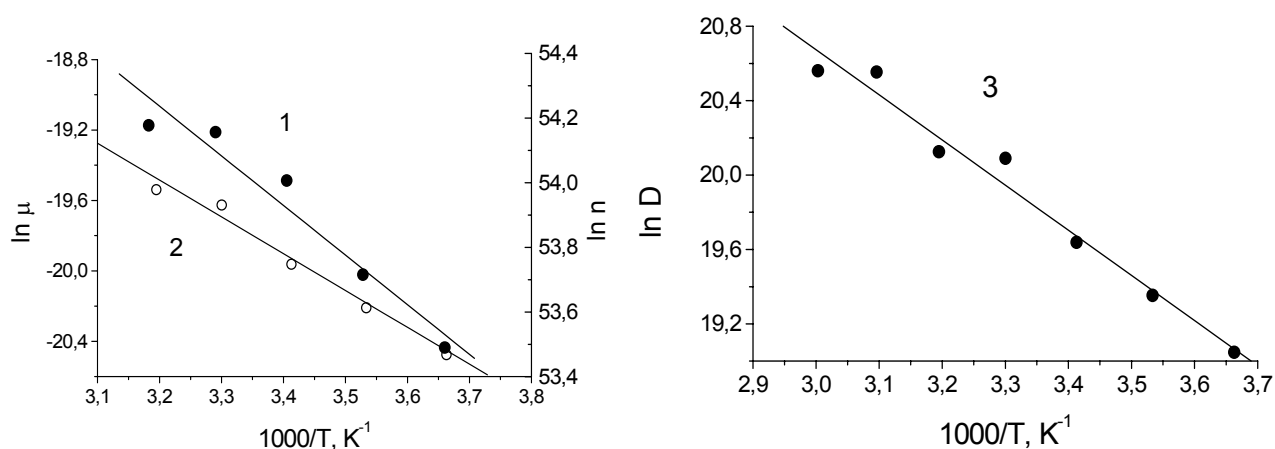


Рис. 3. Температурні залежності числа мобільних протонів (1), рухомості (2) та коефіцієнта дифузії (3) для зразка ОНМ (20 % ЗГС)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЕРВИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Джура Г. С., Ефимов П. В.

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

Большинство химических процессов происходит в растворах. В качестве растворителей используется более 300 жидкостей, однако наиболее часто применяются лишь несколько десятков. Во многих случаях используются смешанные растворители. Поэтому, необходимо знать их физико-химические свойства. Несмотря на довольно обширный экспериментальный материал, охватить все необходимые свойства даже бинарных систем невозможно. Возникает актуальная задача прогнозирования физико-химических свойств смешанных растворителей. Несмотря на довольно большое количество работ, посвященных теоретическому описанию свойств смешанных растворителей, задача в целом остается не решенной. В большинстве случаев описание сводится к аппроксимации экспериментальных данных эмпирическими уравнениями вида:

$$A = A(A_1, \dots, A_n, X_1, \dots, X_n, T) \quad (1)$$

где A – физико-химическое свойство смешанного растворителя, A_i – соответствующее свойство i -го компонента смеси, а X_i его мольная доля, T – температура. Для успешного использования подобного подхода необходимо иметь довольно большой экспериментальный материал.

В данной работе предлагается дополнить эмпирические уравнения (1) имеющейся информацией о топологической структуре молекул растворителя, входящего в состав смеси. На примере простейшего топологического индекса – порядкового номера в гомологическом ряду, показана применимость данного подхода. В качестве объектов были выбраны физико-химические свойства (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, адиабатическая сжимаемость и др.) бинарных систем, содержащих первичные алифатические спирты от метанола до октанола включительно. Литературные данные были аппроксимированы двумя видами уравнений:

$$A_S = A(n_g, T) \quad (2)$$

$$A^E = A^E(n_g, X_2, T) \quad (3)$$

где A_S – физико-химическое свойство спирта, n_g его порядковый номер в гомологическом ряду, A^E – избыточное свойство, X_2 – мольная доля второго компонента смеси.

Полученные эмпирические уравнения позволяют прогнозировать свойства бинарных спиртосодержащих систем даже при отсутствии экспериментальных данных для соответствующего спирта. Данный подход может быть обобщен и на другие гомологические ряды.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНОК ЛИПОФИЛЬНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Журавель А. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

Логарифм коэффициента распределения вещества в системе октанол-вода (липофильность, ЛФ, $\lg P$) является фундаментальным параметром, определяющим биологическую активность молекулярных систем. В связи с этим существует проблема теоретических оценок ЛФ и соответствующей экспериментальной проверки таких оценок. В настоящей работе рассматриваются методы расчетов ЛФ на примере различных классов органических соединений.

На сегодняшний день существует обширный набор теоретических методов позволяющих описать ЛФ как функцию молекулярной структуры или параметров, описывающих таковую. Среди сугубо структурно-химических подходов прежде всего следует отметить группу аддитивных методов, описывающих ЛФ молекулы, как сумму ЛФ структурных фрагментов системы. Коррекции на наличие определенных структурно-химических ситуаций позволяют с высокой точностью описать экспериментальные данные по ЛФ. Среди таких методов, звание «золотого стандарта», заслужил подход пионера исследований количественных отношений структура-биоактивность К. Хэнча (метод реализован в программе **CLOGP**).

Ряд регрессионных методов основывается на дескрипторном подходе. Характерным является метод Моригучи, который основывается на расчете *площади молекулярной поверхности, доступной растворителю* (S) а также параметров, учитывающих эффекты полярных групп:

$$\lg P = -1.06 + 1.9 \cdot S - \sum_k S_k \quad (1)$$

Здесь S_k – мера площади поверхности полярных групп, дающий отрицательный (т.е. гидрофильный) вклад в суммарную величину $\lg P$. Расчеты липофильности по методу Моригучи в научной литературе обычно обозначаются как **MLOGP**. Метод реализован в программе NureChem.

Однако существует и возможность прямого, квантовохимического, расчета ЛФ. Прежде всего отметим, что, как следует из равновесной термодинамики, константа распределения молекул вещества между двумя несмешивающимися фазами может быть выражена через изменение стандартной энергии Гиббса ΔG , соответствующее переходу от одного растворителя к другому. Эта величина в свою очередь может быть оценена через энергии сольватации при растворении вещества в нормальном октанолу (ΔG_o) и воде (ΔG_w). Таким образом, для ЛФ можно записать:

$$\lg P = -(\Delta G_o - \Delta G_w)/2,3RT. \quad (2)$$

Здесь T – температура, а R – универсальная газовая постоянная. Следовательно, задача вычисления липофильности сводится к теоретическому определению ΔG_o и ΔG_v . Эти величины могут быть найдены в рамках поляризационно-континуальной модели растворителя (в английской аббревиатуре РСМ).

В настоящей работе были проведены РСМ-расчеты ΔG как в рамках полуэмпирических методик (гамильтониан Попла-Паризера-Парра) так и с использованием неэмпирических подходов. Полученные данные с позволяют сделать вывод об адекватном воспроизведении ЛФ на основе модели РСМ.

ОСОБЛИВОСТІ ПРОТОЛІТИЧНИХ РІВНОВАГ ФЛУОРЕСЦЕЇНУ В ПРИСУТНОСТІ АГРЕГАТИВ ВОДРОЗОЧИННИХ КАТІОННИХ КАЛІКС[4]АРЕНІВ РІЗНОЇ ГІДРОФОБНОСТІ

Загорулько О. С., Чейнеш Т. О.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

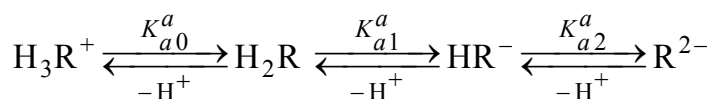
zagorulkoelena@yandex.ru

Разом з іншими макроциклічними сполуками, каліксарени викликають великий інтерес, в першу чергу завдяки здатності селективно зв'язувати різні молекули та йони. Важливою рисою є те, що вони малотоксичні та легко модифікуються, що відкриває широкі можливості застосування у біохімічних процесах [1]. В деяких випадках каліксарени виявляють властивості дифільних молекул ПАР, зокрема, здатні утворювати агрегати у розчинах.

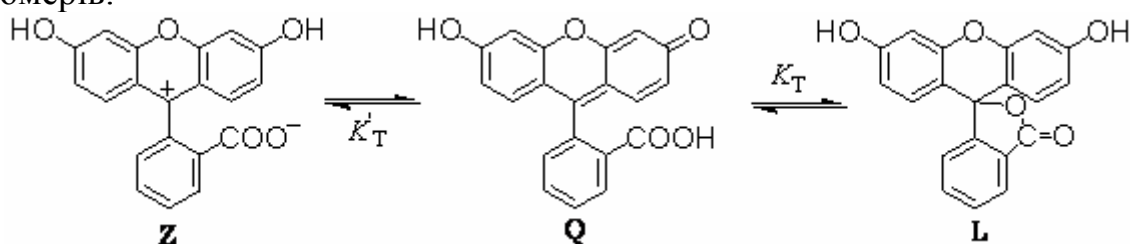
Для того, щоб дослідити аналогію між агрегацією каліксаренів та міцелоутворенням катіонних ПАР, ми вивчали властивості систем агрегат каліксарена – флуоресцеїн.

Обрані калікс[4]арени добре розчиняються у воді, завдяки наявності четвертинних амонієвих груп у верхньому ободі. Нижній обід містить чотири *n*-пропільні (3CA4) або *n*-октильні (8CA4) групи, внаслідок чого останній каліксарен є більш гідрофобним. Раніше було виявлено, що в водних розчинах ці речовини утворюють агрегати розміром 3-4 нм [2].

Флуоресцеїн іонізується за трьома ступенями:



Крім того, нейтральна форма присутня в розчинах як суміш трьох таутомерів:



Параметри таутомерних перетворень разом зі значеннями уявних констант іонізації pK_a^a флуоресцеїну є чутливими до мікрооточення барвника.

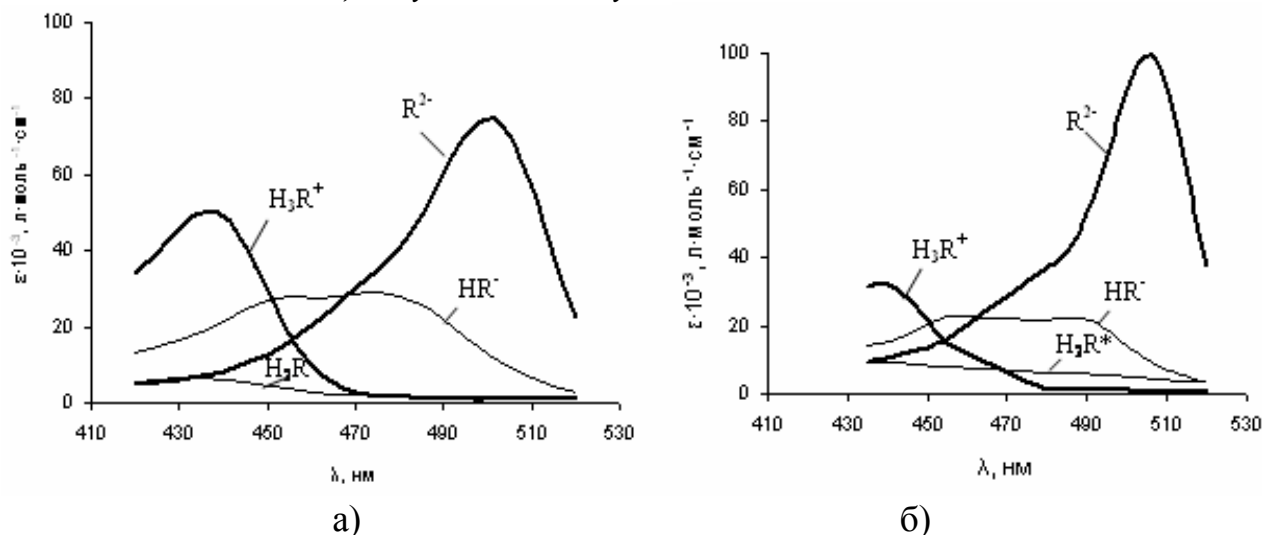
Значення pK_a^a розраховували з використанням програми CLINP [3] разом з коефіцієнтами молярного поглинання індивідуальних форм барвника, виходячи із спектрів рівноваг суміші йонних форм (от 5 до 11 розчинів в діапазоні рН 1,2 – 7,5). Спектри гранично лужних та кислих форм одержували безпосередньо вимірюванням. рН визначали потенціометричним методом.

Значення α_i оцінювали, виходячи із припущення про тотожність спектрів поглинання таутомерів з однаковою будовою ксантенової частини (H_3R^+ і Z, Q та HR^-), а також про безбарвність лактонної структури L.

Табл.1. Кислотно-основні характеристики та частки таутомерів нейтральної форми флуоресцеїну при $I = 0,05 \text{ M}$ в присутності каліксаренів ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

Каліксарен	pK_{a0}^a	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a	$\alpha(\mathbf{Z})$	$\alpha(\mathbf{Q})$	$\alpha(\mathbf{L})$
3CA4	$1,89 \pm 0,01$	$4,30 \pm 0,04$	$6,18 \pm 0,01$	0,06	0,11	0,83
8CA4	– *	$4,16 \pm 0,02$	$5,32 \pm 0,01$	0,03	0,01	0,96

* Рівновага зміщена у сильнокислу область



* значення коефіцієнтів молярного поглинання помножені на 10

Рис.1. Спектри поглинання індивідуальних форм флуоресцеїну в присутності 3CA4 (а) або 8CA4 (б) при 25 °С та $I = 0,05 \text{ M}$.

Як видно з таблиці та рисунку, наявність агрегатів обох каліксаренів істотно знижує pK_a^a барвника в порівнянні з водою. Це, як і у випадку «традиційних» мицелярних розчинів катіонних ПАР, зумовлено в першу чергу наявністю позитивного потенціалу на поверхні агрегатів. Разом з тим збільшується доля безбарвного лактонного таутомеру **L**. Описані ефекти більш явно виражені у випадку гідрофобного 8CA4, що підтверджує аналогію з мицелярними системами.

Автори висловлюють подяку к.х.н. Р.В.Родіку та чл.-кор. НАН України В.І.Кальченку (Інститут органічної хімії НАН України) за надані препарати каліксаренів.

[1] Rodik R.V., Boyko V. I., Kalchenko V. I. Calixarenes in bio-medical researches // Current Medicinal Chem. – 2009. – 16 (13). – P. 1630–1655.

[2] Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Vilkova L. N., Soboleva O. Yu., Kutuzova L. V., Rodik R. V., Miroschnichenko S. I., Drapaylo A.B. The influence of cationic tetrapropoxycalix[4]arene choline on protolytic equilibria of acid-base indicators in aqueous solutions // J. Mol. Liq. C. – 2012. – 116. –P. 10245–10259.

[3] <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ В ОПИСАНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Запорожец И. А.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

lz-irina@rambler.ru

Одной из актуальных задач современной химии является установление связи между структурой и свойствами соединений. Для решения этой проблемы применяется построение статистических моделей «структура-свойство». При этом химической структуре ставятся в соответствие определенные дескрипторы, одной из групп которых являются топологические индексы

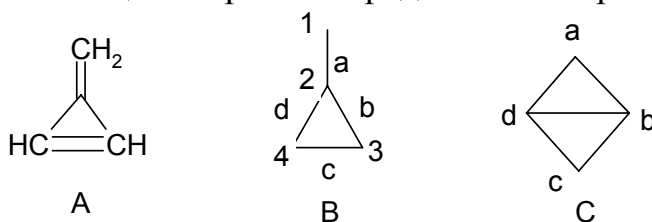
Топологический индекс – инвариант молекулярного графа. В задачах компьютерной химии это некая величина, которая характеризует структуру молекулы. В рамках данной работы был предложен новый топологические индексы S , с помощью которых построены регрессионные модели некоторых физико-химических свойств ациклических насыщенных углеводородов. Среди таких свойств исследовательское октановое число, температура кипения, энтальпия и энергия Гиббса образования углеводорода из простых веществ.

В основу индекса S положен анализ графа молекулы

$$S = \sum_i \sum_j T_{ij} \quad (1)$$

где T_{ij} – элементы матрицы $T = \exp(A)$. При этом A – матрица смежности соответствующего графа.

В настоящей работе, кроме обычного, «молекулярного» графа, соответствующего данной молекуле, предлагается использовать так называемый реберный граф. В его структуре вершинами являются ребра молекулярного графа, а ребрами – вершины. Пример обычного и реберного графов молекулы метиленициклопропена представлен на рисунке:



Здесь граф В – обычный «молекулярный» граф, а С – реберный граф молекулы (для удобства интерпретации ребра помечены буквами). Индекс (1) для реберного графа обозначается символом S_r . Вычисления индексов S для реберного графа дает возможность описать некие дополнительные аспекты топологической структуры молекул.

В представленной работе было проведено сравнение регрессионных моделей, основанных на традиционных индексах (индекс Рандича для молекулярного и реберного графов, X и X_r соответственно) и индексах S , S_r .

С помощью метода наименьших квадратов, на основании экспериментальных данных, были получены зависимости физико-химических

свойств от топологических индексов и числа атомов углерода N в молекуле. Полученные уравнения и их характеристики представлены в таблице 1.

Табл. 1. Уравнения зависимости «структура – свойство»

Число веществ в выборке	Индексы	Уравнения	R ²	σ
Исследовательское октановое число (RON)				
20	N, X	$115,553 - 216,072X + 91,997N$	0,792	16,055
	N, Xr	$182,501 - 74,966Xr + 14,451N$	0,152	32,391
	N, S	$240,954 + 10,965S - 94,357N$	0,878	12,278
	N, Sr	$162,497 + 1,186Sr - 24,723N$	0,748	17,640
Нормальная температура кипения				
26	N, X	$-95,047 + 33,690X + 10,732N$	0,947	3,408
	N, Xr	$-111,066 + 29,790Xr + 40,603N$	0,840	5,906
	N, S	$-113,200 - 1,188S + 36,269N$	0,893	4,831
	N, Sr	$-103,197 - 0,123Sr + 28,352N$	0,881	5,091
Энтальпия образования из элементов				
15	N, X	$-10,082 - 10,203X + 10,758N$	0,998	0,447
	N, S	$-16,130 - 0,534S - 1,053N$	0,993	0,794
Энергия Гиббса образования из элементов				
23	N, X	$-54,642 + 10,845X + 3,653N$	0,939	2,164
	N, S	$-60,689 - 0,409S + 12,049N$	0,927	2,376

Из приведенных данных видно, что индекс S по предсказательной способности сопоставим с индексом Рандича, а в случае с исследовательским октановым числом (RON) превосходит его. Для уравнения $RON = f(N,S)$ была проведена процедура перекрестного оценивания (LOO), показавшая достаточную надежность и достоверность уравнения.

Таким образом, индекс S может в дальнейшем использоваться для предсказания физико-химических свойств алканов, и, в комбинации с другими дескрипторами, других классов веществ.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕАЛЬТЕРНАНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЛОКАЛЬНОЙ ТЕОРИИ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

Захаров А. Б.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

abzakharov@karazin.ua

Разработанный нами новый π -электронный подход, основанный на методе связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений, при использовании базиса ковалентно-несвязанных этиленовых фрагментов (cue-CCSD) [1,2] хорошо зарекомендовал себя в проблеме расчетов оптических и нелинейно-оптических характеристик альтернантных углеводородов и гетероциклических олигомерных цепей. Сопоставление результатов cue-CCSD с данными метода полного конфигурационного взаимодействия (FCI) продемонстрировали значительную точность нового метода.

В настоящей работе мы продолжаем исследование метода cue-CCSD на примере оптических свойств неальтернантных углеводородов. Наличие дипольного момента и первой гиперполяризуемости делает эти системы, и их производные, перспективными при разработке устройств удвоения частоты. Для выяснения адекватности cue-CCSD проведены расчеты поляризуемостей (П), первых и вторых гиперполяризуемостей (ГП). Все методы основывались на π -электронном гамильтониане Паризера-Парра-Попла. Геометрия молекул идеализирована – все длины C–C связей равны, а циклы – правильные многоугольники (рис. 1). В таблицах 1,2 представлены значения дипольного момента и первой ГП соответственно.

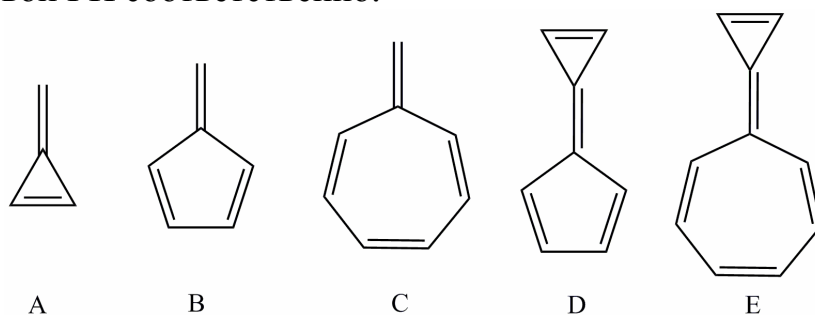


Рисунок 1. Исследуемые системы

Таблица 1. Рассчитанные значения модуля дипольного момента (D)

	HF	MP2	cue-CCSD	u-CCSD	r-CCSD	FCI
A	2.65	2.50	2.11	2.11	2.11	2.11
B	1.72	1.56	1.18	1.11	1.11	1.11
C	1.23	1.18	0.89	0.73	0.73	0.75
D	6.61	6.23	5.38	5.16	5.17	5.10
E	3.40	3.11	2.49	2.57	2.60	2.52

Кроме упомянутых методов приведены данные для метода Хартри-Фока (HF) и теории возмущений второго порядка (MP2). Приведены также данные

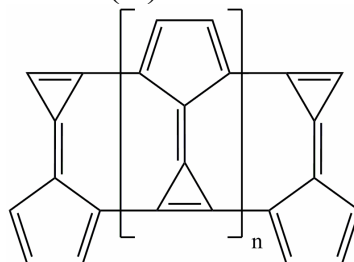
для методов CCSD с орбитальной релаксацией (r-CCSD) и без нее (u-CCSD). Заметное отклонение результатов расчета в разных методах CCSD для систем C,D,E от результатов FCI, объясняется неполнотой учета эффектов электронной корреляции, о чем свидетельствуют расчеты, проведенные методами учитывающими конфигурации высшей кратности (CCSDT и CCSDTQ).

Таблица 2. Рассчитанные значения компоненты первой гиперполяризуемости вдоль длинной оси (а.е.)

	HF	MP2	cue-CCSD	u-CCSD	r-CCSD	FCI
A	-153	-216	-377	-377	-376	-377
B	-343	-146	356	356	356	337
C	78	-172	-781	-845	-825	-713
D	-362	159	1867	1752	1726	1916
E	478	749	1541	1181	1166	1375

Так, для системы D компоненты первой ГП $\beta_{yyy}(\text{CCSDT}) = 1902 \text{ а.е.}$ $\beta_{yyy}(\text{CCSDTQ}) = 1916 \text{ а.е.}$ Это очередной раз доказывает насколько тонкими являются эффекты, связанные с оптической нелинейностью, и сколь высокий уровень теории необходим для точного описания всего набора характеристик.

Предельные значения средней удельной (на мономерное звено) П и второй ГП для полимера на основе (D):



равны $\langle \alpha_{\infty} \rangle = 162.2 \text{ а.е.}$, $\langle \gamma_{\infty} \rangle = 3.16 \cdot 10^6 \text{ а.е.}$, (соответствующие величины для мономера D: $\langle \alpha \rangle = 54.7 \text{ а.е.}$, $\langle \gamma \rangle = -1.33 \cdot 10^4 \text{ а.е.}$). Полученные данные демонстрируют неаддитивный характер П и ГП. Значения искомым характеристик для данного класса полимеров сопоставимы по порядку величины с данными для рассмотренных нами ранее систем. Можно полагать, что такой полимер будет применим во многих областях современной технологии, с учетом того, что первые члены ряда уже синтезированы [3].

[1] 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.

[2] 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, Вып. 20(43), – С. 9-16.

[3] Toyonari Sugimoto et al. Tercalicyene and Quatercalicyene // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) No.4, pp. 446-448.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАММА-БУТИРОЛАКТОНА МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Коверга В. А., Мареха Б. А., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
v.a.koverga@gmail.com

Электролитные растворы на основе диполярных апротонных растворителей (ДАР), литиевых солей и ионных жидкостей в настоящее время широко используются для разработки новейших электрохимических накопителей энергии – литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов.

В связи с этим альтернативной является задача предсказания макроскопических свойств соответствующих систем на основе информации о характере и интенсивности межчастичных взаимодействий в них.

Одним из наиболее более чувствительных и информативных методов исследования межчастичных взаимодействий в жидкой фазе является колебательная спектроскопия.

В настоящей работе в рамках систематических исследований бинарных систем на основе ДАР и имидазолиевых ионных жидкостей, проводимых на кафедре неорганической химии ХНУ совместно с лабораторией LASIR университета Лилль I (Франция), экспериментально исследованы КР спектры γ -бутиролактона (γ -БЛ) с гексафторфосфатом бутилметил имидазолия ($[BmIm^+][PF_6^-]$) в интервале $0 - 4000 \text{ см}^{-1}$.

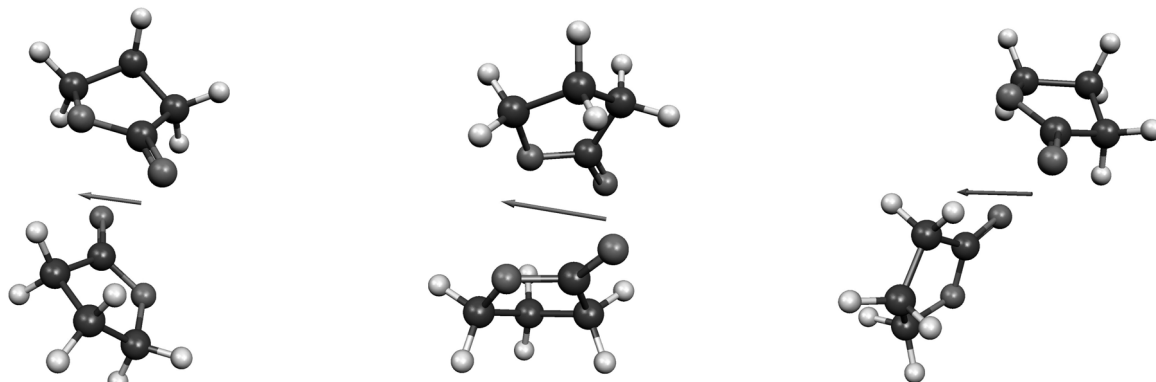
Целью настоящего исследования – отработка методики анализа колебательных спектров системы γ -БЛ – $[BmIm^+][PF_6^-]$ на основе сочетания квантово-химических расчетов и разложения экспериментальных полос на индивидуальные составляющие.

Спектральные полосы жидкого γ -БЛ, особенно в области колебания полярных групп (C=O, C–O), как показано в литературе, достаточно чувствительны как к изменению полярности окружающей среды, так и к межмолекулярным и ион-молекулярным взаимодействиям с участием молекулы γ -БЛ. Исходя из этого, в настоящей работе предложен следующий алгоритм анализа экспериментальных спектральных полос.

На первом этапе выполнена серия квантово-химических расчетов частот внутримолекулярных колебаний изолированной молекулы γ -БЛ (в вакууме), мономерной молекулы в жидкой среде (с диэлектрической проницаемостью γ -БЛ), димера γ -БЛ в вакууме и в среде. Затем, на основании полученных результатов выполнено разложение соответствующих полос на индивидуальные составляющие.

Квантово-химические расчеты (оптимизация геометрии и расчет колебательных частот) выполнены на уровне B3LYP/6-31G(d) с использованием программного пакета Gaussian 09W. Учет эффектов среды произведен в рамках модели самосогласованного реактивного поля (SCRF) в вариантах SCIPCM и Онзагеровского подхода (Dipole).

По результатам расчета установлено, что молекулы γ -БЛ образуют димеры с тремя устойчивыми конформациями (рис. 1), с разницей в энергии +1.58 кДж/моль и +2.63 кДж/моль по отношению к минимальной, соответственно.



$E = -612.9974$ Hartree | $E = -612.9968$ Hartree | $E = -612.9964$ Hartree

Рис. 1. Устойчивые конформации димеров γ -БЛ.

В качестве примера в табл. 1 приведены частоты валентных колебаний карбонильной группы ($C=O$) молекулы γ -БЛ с учетом скалирующего множителя 0.961 (предложенного в литературе для приведения расчетных частот к экспериментальным). Как видно из табл. 1, учет эффектов среды зависит от метода расчета и приводит к сдвигу частоты колебания $C=O$ -группы в коротковолновую область на ~ 45 cm^{-1} (SCIPCM) или ~ 30 cm^{-1} (Onsager) соответственно. Примечательно, что для димерного ассоциата эффект среды практически незначим, при этом образование дипольного ассоциата приводит к такому же коротковолновому сдвигу колебания $C=O$ -группы, как и эффект среды.

Табл. 1. Частоты валентного колебания карбонильной группы (cm^{-1}) γ -БЛ (по результатам квантово-химических расчетов)

Тип колебания	Мономер			Димер	
	вакуум	SCIPCM	Dipole	вакуум	Dipole
$C=O$	1815.97	1768.86	1782.69	1795.90 1777.02	1788.06 1775.62

На основании проведенных квантово-химических расчетов можно предположить, что экспериментальная спектральная полоса валентного колебания $C=O$ γ -БЛ должна содержать как минимум две индивидуальные полосы относящихся к мономерным и ассоциированным (димерным) молекулам. Эта гипотеза подтверждена разложением экспериментальной полосы валентного колебания $C=O$ на индивидуальные полосы, при этом обнаружена также полоса ассоциатов более сложного состава.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СИЛЫ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Козырев А. В., Бондарев Н. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
anton_kozyriev@yahoo.com

Физико-химические процессы, протекающие в растворах (диссоциация, комплексообразование, ассоциация, гомосопряжение и др.), зависят от свойств среды (диэлектрической проницаемости, плотности энергии когезии, электронодонорных и электроноакцепторных свойств, параметров полярности растворителей и т.п.), что обуславливает трудности, связанные с выявлением структуры взаимосвязей этих параметров. В подобных ситуациях использование методов многомерного статистического анализа является не только оправданным, но и необходимым.

Многомерные статистические методы среди множества возможных вероятностно-статистических моделей позволяют обоснованно выбрать ту, которая наилучшим образом соответствует исходным статистическим данным, характеризующим химическое равновесие в растворе, оценить надежность и точность выводов, сделанных на основании ограниченного статистического материала.

В работе рассматривается применение методов разведочного анализа данных (факторный, кластерный, дискриминантный, канонический анализы, анализ главных компонент и деревья классификации) к выявлению влияния свойств водно-органических растворителей на силу уксусной кислоты.

С помощью *факторного анализа* выявлены объективно существующие, непосредственно не наблюдаемые закономерности между свойствами водно-органических растворителей и энергиями Гиббса диссоциации уксусной кислоты, проведено снижение размерности данных.

Кластерный и *дискриминантный* анализ применены для классификации силы уксусной кислоты - умеренно слабая, слабая, очень слабая с учетом того, что каждая из рассматриваемых констант диссоциации слабой кислоты характеризуется набором разных и стохастически связанных признаков (свойств водно-органических растворителей).

Процедуры принятия решения дискриминантного анализа и деревьев классификации схожи, так как в обеих участвуют решающие уравнения и коэффициенты. Однако в *дискриминантном анализе* прогнозирование силы уксусной кислоты осуществлялось путем одновременной множественной регрессии констант диссоциации на четыре предикторные переменные. А в *деревьях классификации* решение принималось поэтапно – на основе последовательного изучения эффекта влияния отдельных переменных (свойств водно-органических растворителей).

Для реализации рассмотренных методов многомерной классификации и прогнозирования силы уксусной кислоты по свойствам водно-спиртовых

растворителей в работе использован достаточно популярный статистический пакет STATISTICA 10.

Анализируемые данные: зависимые переменные – аквамоляльные стандартные энергии Гиббса ($\Delta G_{d,HA}^{\circ}$) 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.

Проведен всесторонний разведочный анализ термодинамики равновесий диссоциации уксусной кислоты в водно-органических растворителях вода-метанол, вода-этанол, вода-пропан-2-ол.

Построены дерево классификации и решающее правило для классификации и прогнозирования силы уксусной кислоты в водно-органических растворителях.

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 3-ГИДРОКСХРОМОНА С ДОДЕКАНТИОЛ- СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Колодезний Д. Ю., Свечкарёв Д. А., Кириченко А. В., Дорошенко А. О.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

kolodezny@gmail.com

В прикладных отраслях наук сейчас проявляется тенденция к миниатюризации всех возможных приборов с одновременным уменьшением их точности и надежности. Однако для продолжения усовершенствования оборудования таким образом необходимы новые материалы, а точнее – наноматериалы. Одним из перспективных флуоресцентных наноматериалов являются окрашенные люминофорами стабилизированные наночастицы золота [1].

Для создания подобных материалов принципиально важно понимание механизма взаимодействия красителя наночастиц с ними. Весьма многообещающими соединениями в качестве красителей являются производные естественного и искусственного происхождения семьи 3-гидроксихромонов. Одним из основных их преимуществ перед другими красителями является двухполосный спектр флуоресценции, благодаря чему они могут использоваться в качестве эффективных сенсоров на характеристики ближайшего микроокружения.

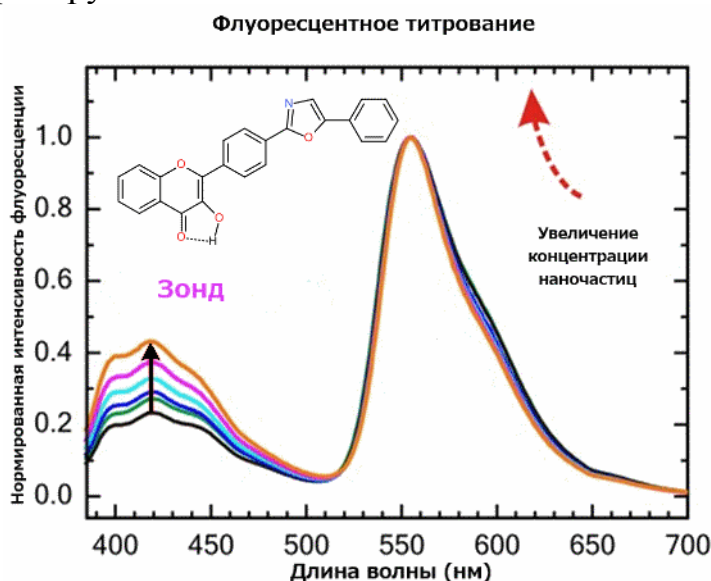


Рис. 1 Флуоресцентное титрование раствора красителя наночастицами

В данном исследовании были синтезированы, путем восстановления из тетрахлорауратной кислоты, наночастицы золота (AuNP), стабилизированные додекантиольной оболочкой. Средний размер полученных наночастиц составил $1,4 \pm 0,4$ нм. При титровании раствора красителя наночастицами (рис. 1) было обнаружено изменение соотношения интенсивностей полос флуоресценции зонда, вместо ожидаемого тушения за счет ковалентного связывания с поверхность наночастиц. Подобные наблюдения позволили предположить, что

связь красителя с наночастицей носит нековалентный характер, что часто наблюдается для подобных систем [2].

Однако полученное изменение соотношения интенсивностей полос излучения нельзя объяснить только нахождением в додекантиольной оболочке (рис. 2б). Схожее изменение отклика зонда характерно для спиртовых растворов. Дальнейшие исследования показали наличие в додекантиольной оболочке остаточного количества этанола, который попадал туда в процессе синтеза и оставался после переноса наночастиц в неполярный растворитель (рис. 2а). Это предположение было подтверждено наличием пиков этанола в ^1H и ^{13}C ЯМР спектрах синтезированных наночастиц [3].

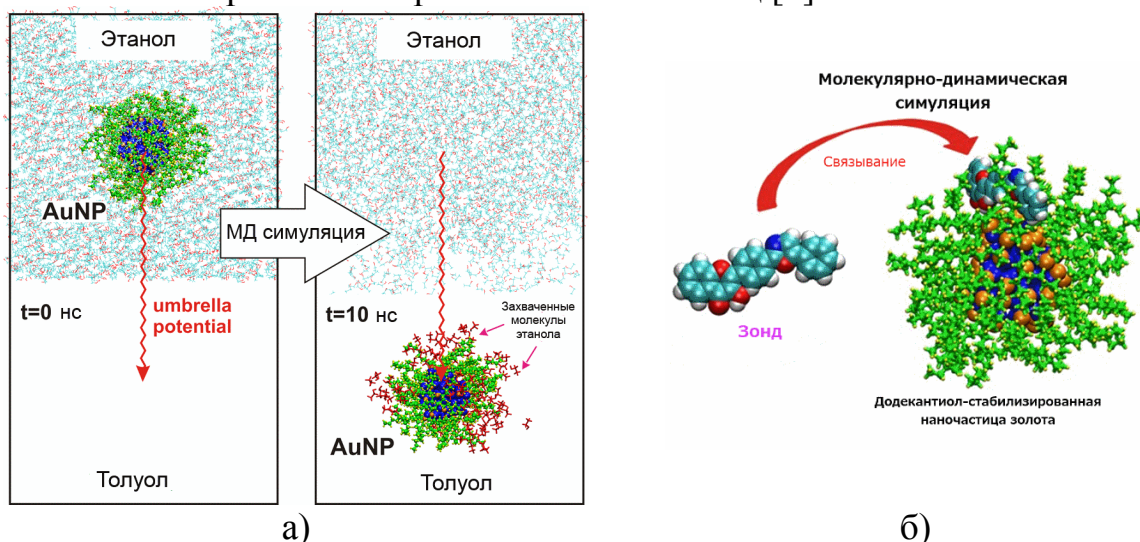


Рис. 2 Моделирование процессов связывания (б) зонда с наночастицей и переноса стабилизированной наночастицы из этанола в толуол (а)

Для описания процесса переноса додекантиол-стабилизированной наночастицы золота из этанольной среды в толуольную, что соответствует эксперименту, было проведено полноатомное молекулярно-динамическое моделирование с использованием силового поля CHARMM27 [4]. В результате моделирования в стабилизирующей оболочке додекантиола показано наличие остаточного количества этанола, а также определено предпочтительное положение молекулы красителя в оболочке наночастицы.

[1] Thomas, K. G.; Kamat, P. V./Making gold nanoparticles glow: enhanced emission from a surface-bound fluorophore//J. Am. Chem. Soc. 2000, 122 (11), 2655–2656.

[2] Seelig, J.; Leslie, K.; Renn, A.; Kühn, S.; Jacobsen, V.; van de Corput, M.; Wyman, C.; Sandoghdar, V./Nanoparticle-induced fluorescence lifetime modification as nanoscopic ruler: demonstration at the single molecule level//Nano Lett. 2007, 7 (3), 685–689.

[3] Kyrychenko, A., Karpushina, G. V., Svechkarev, D., Kolodezny, D., Bogatyrenko, S. I., Kryshtal, A. P., & Doroshenko, A. O./Fluorescence Probing of Thiol-Functionalized Gold Nanoparticles: Is Alkylthiol Coating of a Nanoparticle as Hydrophobic as Expected?//J. Phys. Chem C 2012, 116(39), 21059–21068

[4] MacKerell, A. D.; Banavali, N.; Foloppe, N./Development and current status of the CHARMM force field for nucleic acids//Biopolymers 2001, 56 (4), 257–265

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ УТВОРЕННЯ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІНУ З БЛАГОРОДНИМИ МЕТАЛАМИ

Корень Я. М.

Львівський національний університет імені Івана Франка

koryar@ukr.net

Одним із основних напрямків сучасної хімії є отримання композиційних матеріалів, де полімерна матриця виступає основою, яку покращують включенням металічних чи напівпровідникових наночастинок. Такі матеріали можуть проявляти покращенні електрохімічні, механічні і сенсорні властивості в порівнянні з чистим полімером. Оскільки характеристики композитів значно залежать від умов синтезу, важливо дослідити кінетику їхнього утворення.

Отримання чистого поліаніліну здійснювали емульсійною полімеризацією, після чого цей підхід був модифікований до отримання полімер-металічних композитів. Для синтезу полімеру до розчину натрій додецилсульфату в 1М H_2SO_4 додавали $Na_2S_2O_8$, суміш бутанолу і гексану. Перемішували до однорідного стану після чого по краплях додавали анілін. Отримання композитів здійснювали за такою ж схемою, додатково вводячи в реакційну суміш розраховану кількість сполуки металу ($HAuCl_4$, H_2PtCl_6 , K_2PdCl_4 , $AgNO_3$).

Кінетичні дослідження проводилися на фотоколориметрі КФК-3 у кварцових кюветах. В одну з них поміщалися реакційна суміш, а в іншу - розчин порівняння. Вимірювали зміну інтенсивності оптичного поглинання в часі при сталій довжині хвилі, що відповідала π - π^* переходу бензоїдного кільця поліаніліну, яку знаходили на підставі попередньо знятого спектру полімеру в розчині N-метилпіролідону.

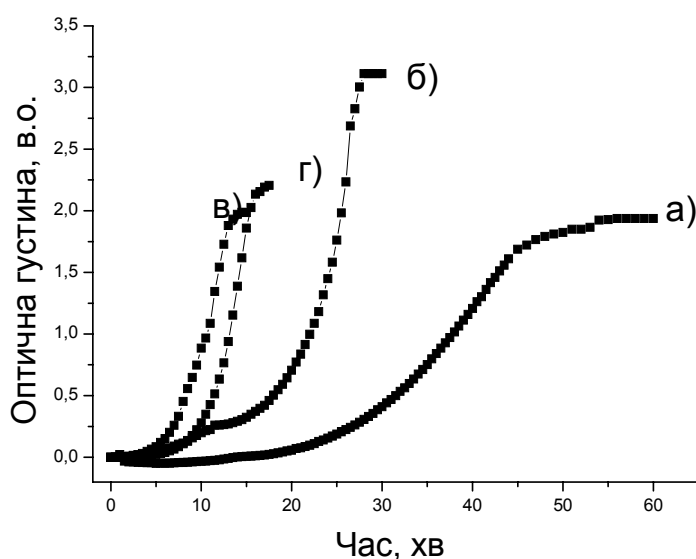


Рис. 1. Зміна оптичної густини в процесі емульсійної полімеризації аніліну. Співвідношення (анілін : $Na_2S_2O_8$) = (1 : 2). $\lambda = 350$ нм. $C_M(An)$, моль/л: а) 0,028; б) 0,038; в) 0,047; г) 0,057.

При проведенні реакції із різною концентрацією мономеру у всіх випадках чітко простежується індукційний період тривалістю до 10 хв (горизонтальна частина кривих), цей період зменшується із зростанням концентрації мономеру (Рис.1). Подальше зростання інтенсивності поглинання відповідає утворенню полімерних ланцюгів, форма кривих вказує на автокаталітичний характер реакції.

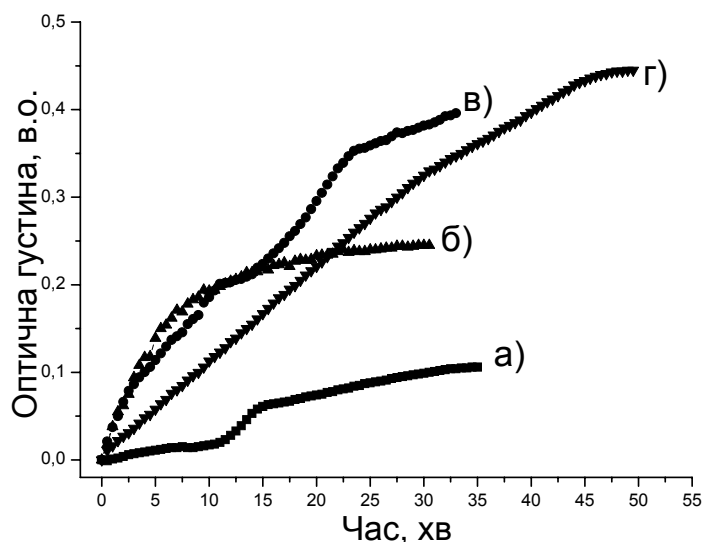
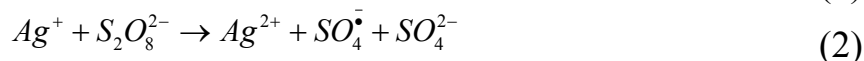
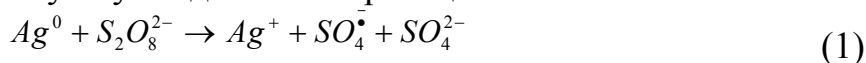


Рис. 2. Зміна оптичної густини в процесі емульсійної полімеризації аніліну з утворенням композитів ПАН-метал: а) – ПАН-Аu ($\lambda=380$ нм); б) – ПАН-Pd ($\lambda=340$ нм); в) – ПАН-Pt ($\lambda=320$ нм); г) – ПАН-Ag ($\lambda=340$ нм). $C_M(\text{Ан}) = 0,01$ моль/л. Концентрація солей металів $= 5,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Кінетичні криві, зняті для композитів, не містять індукційного періоду (рис. 2), що вказує на каталіз початкових стадій полімеризації солями металів.

Наприклад, у випадку солі срібла можуть відбуватись наступні взаємодії, які ведуть до генерування сульфат-радикалів, що окиснюють молекулу аніліну і пришвидшують першу лімітуючу стадію полімеризації.



Аналогічні реакції протікають і у випадку інших металів.

На підставі рівняння Освальда-Нойеса:

$$n = \lg \frac{\tau_{1/2}^1 / \tau_{1/2}^2}{C_{0,2} / C_{0,1}} + 1 \quad (4)$$

було встановлено, що емульсійна полімеризація аніліну описується рівнянням першого порядку.

Встановлено, що для металів з високим потенціалом відновлення характерний швидший перебіг реакції і більш високі виходи продукту у порівнянні з чистим полімером.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФФ С ГИДРОКСИД ИОНОМ

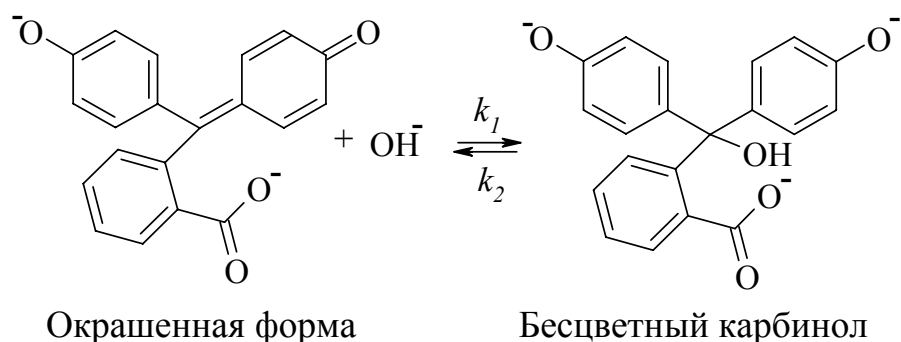
Лагу́та А. Н., Ельцо́в С. В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

laguta-anna22@rambler.ru

Проведено исследование влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их смесей на скорость реакции взаимодействия фенолфталеина (ФФ) с гидроксид ионом при $t = 35^\circ\text{C}$.

Константы скорости исследуемой реакции рассчитаны по данным зависимости светопоглощения растворов во времени. Для измерения светопоглощения был использован фотоколориметр КФК2МП с термостатируемой кюветой. Эксперимент проведен при значении рН раствора равном 12.6. При таком значении рН краситель находится в растворе в виде двухзарядного аниона, интенсивно окрашенного в малиновый цвет. При его взаимодействии с гидроксид ионом достигается равновесное состояние, в котором скорости процессов образования карбинола и его распада равны:

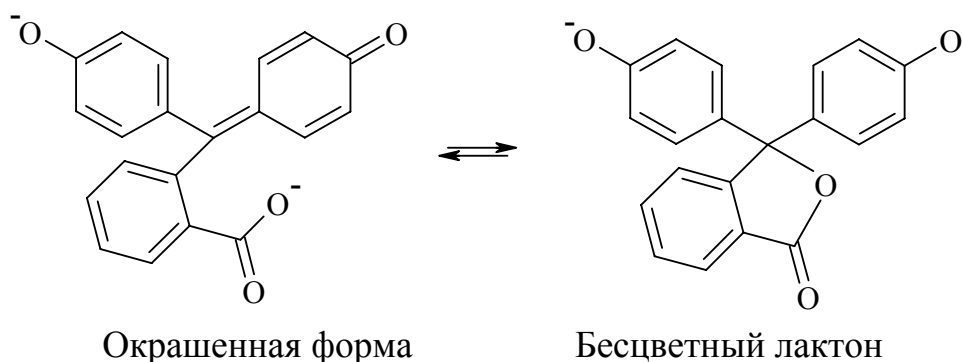


Кинетическое исследование реакции щелочного обесцвечивания ФФ проведено в виде трёх серий, в первой из которых рабочие растворы готовились из исходного спиртового раствора красителя, во второй – из раствора ФФ в мицеллярном растворе Бридж-35, в третьей – из раствора ФФ в мицеллярном растворе Тритон Х-100, что обусловлено очень низкой растворимостью красителя в воде. В результате этого в рабочих растворах первой серии содержание спирта составляло $\approx 1.2\%$ по объему, а концентрация Бридж-35 и Тритон Х-100 в рабочих растворах второй и третьей серий – $2,8 \cdot 10^{-4}$ и $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно, что превышает величины ККМ данных ПАВ. Концентрация ФФ в рабочих растворах составляла $\approx 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Определение констант скорости реакции в каждой серии было проведено при различных добавках следующих ПАВ: Бридж-35, Тритон Х-100 (неионогенные ПАВ), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ, катионное ПАВ), додецилсульфат натрия (ДСН, анионное ПАВ) и 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфонат (ДМДАПС, цвиттерионное ПАВ). Концентрации этих ПАВ рабочих растворах составляли от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При этом в рабочих растворах второй и третьей серий присутствие мицелл неионогенного ПАВ, приводило к образованию смешанных мицелл.

Установлено, что добавление ДСН, Бридж-35, Тритон Х-100 практически не влияет на значения констант скорости и равновесия исследованной реакции

Эффекты от добавок ЦТАБ и ДМДАПС во многом аналогичны. При небольших концентрациях этих ПАВ увеличение их содержания приводит к уменьшению скорости обесцвечивания красителя. При концентрациях ПАВ, близких к ККМ, наблюдается резкое снижение исходной интенсивности поглощения рабочих растворов, а также уменьшение констант скорости и равновесия реакции. Данные факты позволяют предположить, что при достижении некоторой концентрации ПАВ в этих системах происходит таутомерное превращение, связанное с равновесным образованием бесцветного лактона, происходящем в соответствии со схемой:



Для проверки предположения об образовании лактона были сняты спектры поглощения рабочих растворов, содержащих ФФ, NaOH и ПАВ, сразу после приготовления и после достижения равновесия. Вид спектров поглощения свидетельствует о том, что:

– присутствие мицелл ДСН, ДМДАПС и Бридж-35 не влияет на равновесие образования лактона;

– при достаточно большом содержании ЦТАБ в смешанных мицеллах Бридж-35 – ЦТАБ наблюдается более сильное связывание ФФ мицеллами, что приводит к полному переходу фенолфталеина в бесцветный лактон без образования карбинола.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ С АЛЮМИНИЕВЫМ АНОДОМ И СПИРТОВЫМ РАСТВОРОМ ЭЛЕКТРОЛИТА

Линник Д. С.

Донецкий национальный технический университет

Linnikus_911@mail.ru

С развитием новой электронной техники и дефицитности лития возникает необходимость создания электрохимических систем на основе других, более дешевых, материалов в тоже время, сохранив высокие электрохимические показатели системы. Для решения этой проблемы в качестве анодного материала был выбран металлический алюминий, взамен классическим анодам на основе железа, кадмия, свинца и высокоактивного лития. Расчетные значения емкостей систем с алюминиевым анодом в десятки раз выше наилучших практически реализуемых систем.

Проанализировав существующий воздушно – алюминиевый источник тока с водным раствором электролита сделан вывод о невозможности создания полноценно работающего ГЭ. Обусловлено это выделением водорода на аноде, вследствие чего система обладает низкими значениями ЭДС и токоотдачи (значительно ниже заявленных 1,62 В, даже после активации анода присадками). Поэтому в качестве растворителя был спирт (главным образом метанол) из-за большой схожести по свойствам к воде, однако с меньшей активностью по отношению к алюминию. Также это расширило спектр применимых электролитов, создавая возможность регулировать кислотно-основные свойства раствора с целью максимального извлечения потенциалов анода или катода без увеличения доли паразитных реакций у анода с растворителем.

Полученные системы с солевыми катодами являются наиболее удачными как модель для дальнейших исследований, ЭДС таких элементов находится в диапазоне от 1,1 до 1,6 В, с солевыми электролитами (LiCl, LiClO₄, NH₄Cl). Добавление основания в виде метилата лития повышает значение ЭДС и увеличивает стабильность анода в растворе. Наибольшие ЭХП реализовывались при использовании раствора безводного хлорида алюминия, однако за счет алкоголиза последнего анод растворяется даже при отключении нагрузки в цепи. Наличие свободных протонов и образования растворимых продуктов окисления анода позволило использовать оксиметаллические катоды с высокими реализуемыми ЭДС и нагрузочными характеристиками. Для систем с катодами из диоксида свинца и марганца (E=2,16 и 1,63 В соотв.) токоотдача идентична элементам Лекланше под нагрузкой в диапазоне от 100 Ом, что дает возможность дальнейшей модернизации элемента для улучшения стабильности анода.

Реализовано следующие системы в виде готовых источников питания:

Al		MeOH, LiCl		MeOH, LiCl		CuSO ₄ , Cu	E=1,35 В
Al		MeOH, LiCl (LiClO ₄)		MeOH, LiCl (LiClO ₄)		CuCl, C	E=1,46 (1,53) В
Al		MeOH, AlCl ₃		MeOH, AlCl ₃		PbO ₂ , C	E=2,02 – 2,16 В
Al		MeOH, AlCl ₃		MeOH, AlCl ₃		CuSO ₄ , C	E=1,96 В

Первые два элемента обладают высокими и стабильными значениями ЭХП во времени (испытывались на протяжении 60 дней), а последний элемент имеет наибольшую токоотдачу под нагрузкой. Короткое замыкание приводит к моментальному разогреву и разрушению батареи, что говорит о больших возможностях таких систем, однако необходимо практическое решение вопросов стабилизации анода и лимитирования процесса выделения водорода. Также получены системы с высокоосновными электролитами и относительно высокой стабильностью анода в растворе.

СОЛЬВАТИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ ЭФФЕКТЫ КРАСИТЕЛЯ РАЙХАРДТА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Мигрин Д. С., Куйко С. М., Силина Я. В., Саветюк Е. М.
Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина
aiwendyl85@gmail.com

В последнее время были предприняты многочисленные попытки найти чисто эмпирические параметры для измерения полярности и сольватирующей способности растворителей. При этом стремились использовать влияние растворителя на какой-либо зависящий от растворителя стандартный процесс. Наиболее подходящими оказались сольватохромные эффекты стандартного бетаинового красителя Райхардта (IND), обусловленные электронным переходом между основным и возбужденным состоянием.

Положение максимума полосы поглощения красителя может быть пересчитано в эмпирический параметр E_T . Этот подход позволяет унифицировать все данные по сольватирующей способности и полярности всех растворителей, не зависимо от их природы и состава.

В данной работе были экспериментально исследованы сольватохромные эффекты IND для смесей: воды с ацетонитрилом (АН), ацетоном (АС), диметилсульфоксидом (ДМСО), диметилацетамидом (ДМАА), метилформамидом (МФА), формамидом (ФА), гексаметилфосфортриамидом (ГМФТА); этиленгликоля (ЭГ) с АН, АС, ДМСО, ФА, ГМФТА, диметилформамидом (ДМФА); этилендиамина (ЭТДА) с АН, ДМФА, ДМСО, МФА, метанолом (MeOH) во всей области их составов (рис. 1).

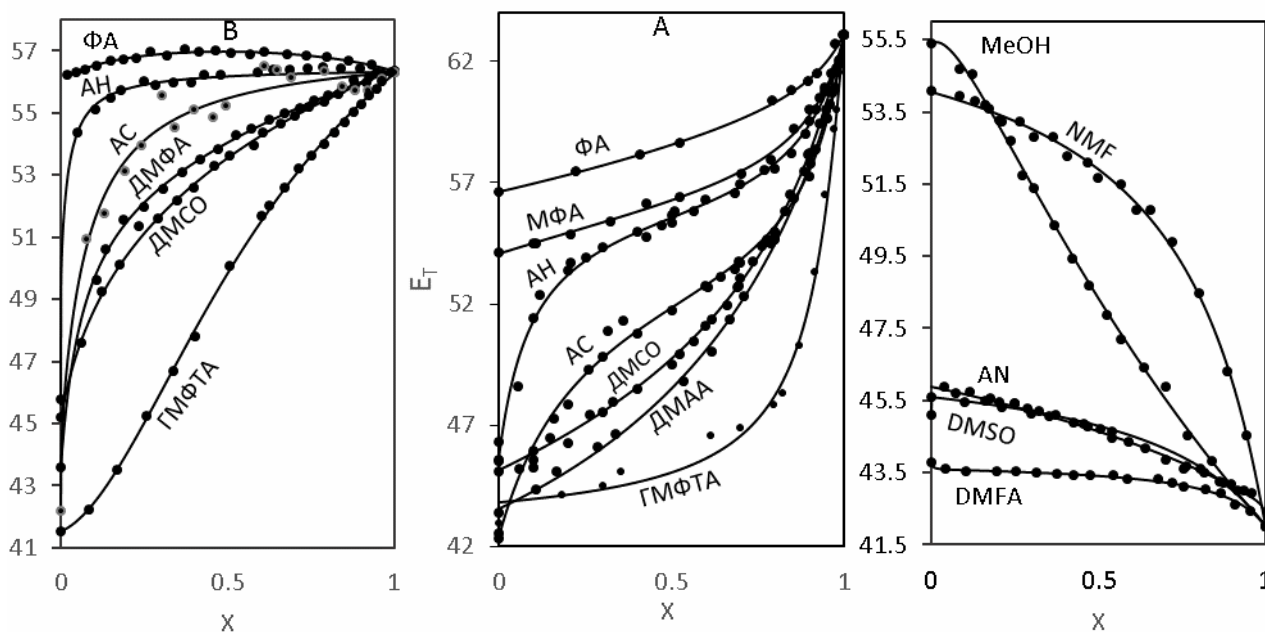


Рис. 1. Зависимость E_T от состава смесей вода-L (А), ЭГ-L (В), ЭТДА-L (С)

Для смешанных растворителей на основе воды характерно три вида зависимостей E_T от их состава. Первую группу составляют смеси воды с АН и АС у которых акцепторное (АН) и донорное (DN) число меньше чем у воды. При больших содержаниях воды в этих смесях взаимодействие молекул воды с органическим компонентом (L) энергетически не выгодно, что приводит к упрочнению самоассоциатов воды. Как следствие этого, максимум сольватохромного поглощения IND смещается в длинноволновую область спектра, а параметр E_T резко падает по сравнению с чистой водой. При малых содержаниях воды в этих системах взаимодействие молекул воды с L также энергетически не выгодно, но поскольку количество их не значительно, то в силу энтропийного фактора самоассоциаты воды разрушаются, что приводит к улучшению её сольватирующей способности. Максимум поглощения IND смещается в коротковолновую область спектра по сравнению с чистым L. В совокупности это приводит к S-образным зависимостям E_T – состав. Вторую группу составляют смеси воды с ДМСО, ДМАА и ГМФА у которых АН меньше, а DN больше, чем у воды. В этом случае становится энергетически выгодным процесс гетероассоциации во всей области составов и упрочнение самоассоциатов воды. Эти два процесса приводят к вогнутым к оси составов зависимостям E_T - состав. При этом, чем больше DN L, тем круче падает E_T при переходе к L. Третью группу составляют смеси воды с ФА и МФА у которых АН не значительно меньше, а DN существенно больше, чем у воды. В этом случае гетероассоциация не может существенно повлиять на сольватирующую способность растворителя. В силу приблизительно равных АН у воды и L мы наблюдаем зависимости E_T – состав мало отличающиеся от аддитивных кривых.

Для смесей на основе ЭГ характерно два вида зависимостей E_T – состав. Первую группу составляют смеси ЭГ с АН, АС, ДМФА и ДМСО у которых АН меньше чем у ЭГ, а DN меньше у АН и АС и больше у ДМФА и ДМСО. Для смесей ЭГ с АН и АС на зависимостях E_T – состав наблюдается довольно обширное практически горизонтальное плато, наличие которого указывает на преобладающую сольватацию красителя ЭГ. Увеличение DN у ДМФА и ДМСО приводит к исчезновению подобного плато. Вторую группу составляют смеси ЭГ с ФА и ГМФА у которых АН не значительно меньше, а DN больше чем у ЭГ. Для них характерны практически аддитивные зависимости E_T – состав, что указывает на одинаковую сольватирующую способность IND как чистыми компонентами, так и их смесями.

Для смешанных растворителей на основе ЭТДА характерны практически аддитивные зависимости E_T – состава для всех изученных L, за исключением МФА. Для этих систем наиболее вероятным является процесс взаимного разведения компонентов имеющих приблизительно равные величины АН. В случае добавления МФА к ЭТДА происходит разрушение самоассоциатов МФА, что способствует улучшению его сольватирующей способности и, как следствие, приводит к резкому возрастанию E_T , по сравнению с аддитивными значениями.

ЗОНДУВАННЯ МАЛИМИ ІОНАМИ ПОВЕРХНІ АМІНОКСЕРОГЕЛЮ, ОДЕРЖАНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ПРИ ВИКОРИСТАННІ В ЯКОСТІ ТЕМПЛАТУ ЦТАБ

Міхралієва А. А., Ткаченко О. С.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Oleg-Tkachenko@i.ua

Аміновмісні ксерогелі – одні із представників орґано-модифікованих кремнеземів, які достатньо широко використовуються в сорбції, каталізі та електрохімічному аналізі. Найбільш раціональний спосіб добування цих матеріалів, з точки зору швидкості і затрати ресурсів, це золь-гель синтез. Єдиний недолік цього методу – це неупорядкована структура з хаотичним розподіленням орґанічних функціональних груп, яка зменшує швидкість дифузії іонів та молекул всередину пор чи в приповерхневий адсорбційний шар. Використання орґанічного темплату в золь-гель синтезі ксерогелів дозволяє отримати матеріал з необхідним упорядкуванням функціональних груп. Проте, для всіх подібних матеріалів, описаних в публікаціях, характерна значно менша поверхнева концентрація аміногруп в порівнянні з неупорядкованими аміноксерогелями.

Метою роботи було отримати пористий матеріал з достатньо високою питомою концентрацією аліфатичних амінів на поверхні ксерогелю та дослідити його сорбційні властивості. Для підтвердження повноти видалення орґанічного ПАР використовували ЯМР та ІЧ спектроскопії. Концентрацію активних аміногруп та сорбційні властивості отриманих матеріалів оцінювали по зондуванню поверхні малими іонами. Для моделювання сорбційних рівноваг використовували модель полідентатного зв'язування та програмне забезпечення Clinp 2.1.

При виконанні експерименту, була розроблена методика, яка дозволяє отримувати матеріали з високою питомою концентрацією аміногруп та з високим виходом цільового продукту без вмісту ПАР. Модель тридентатного зв'язування адекватно відтворює експериментальні дані протонування аміногруп в межах їхніх похибок (рис. 1.). Згідно результатам моделювання, присутні негативні ефекти кооперативності. Також було досліджено процеси сорбції іонів Cu^{2+} та Co^{2+} на поверхні аміноксерогелю.

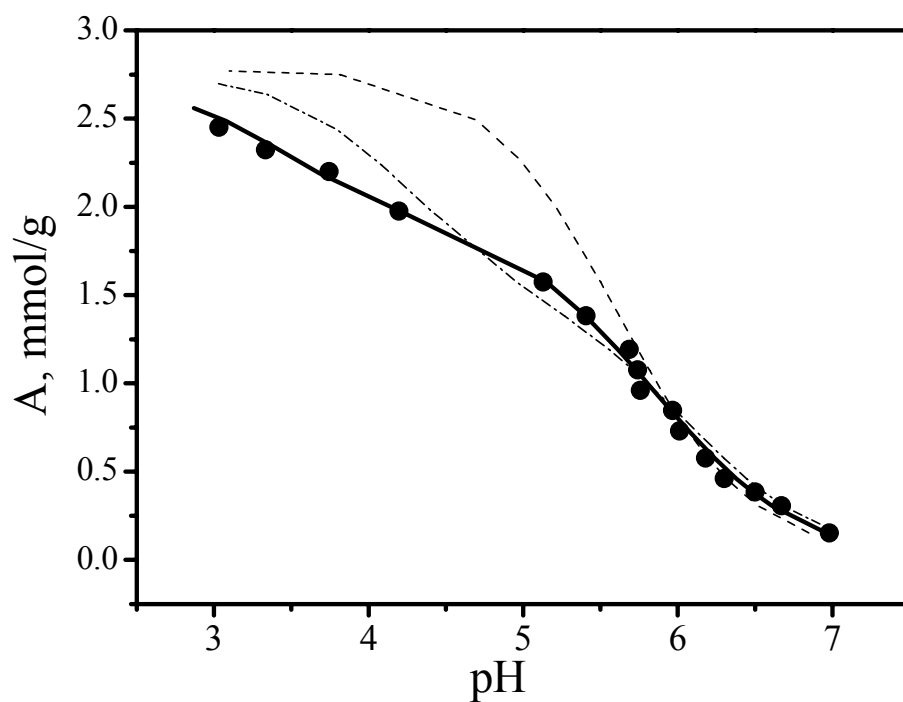


Рис. 1. Відтворення експериментальних даних (кружок) залежності величина сорбції $g(\text{H}^+)$ від рН моделями тридентатного (лінія), бідентатного (штрих-пунктирна лінія) та монодентатного зв'язування (пунктирна лінія)

ЧАСОВА САМООРГАНІЗАЦІЯ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ З ВІДНОВЛЕННЯМ АНІОНІВ

Миценчук В. В., Ткачук М. М.

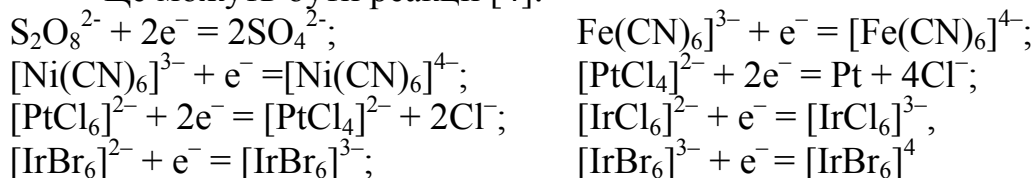
Буковинський державний медичний університет
vvn777@rambler.r

Серед широкої різноманітності електрохімічних процесів значну увагу привернули коливання струму або потенціалу при розчиненні металів. Вони спостерігаються, як правило, в області активно-пасивних переходів і, очевидно, відображають послідовне утворення і розчинення пасивної плівки [1-2].

Спонтанні осциляції струму або потенціалу з'являються і у великій кількості електрохімічних поверхневих реакцій. Практично всі органічні молекули, які досліджувались з ціллю їх використання в якості анолітів для паливних елементів, мали здатність до осцилюючої поведінки [3].

Електрохімічні осциляції струму спостерігались і при катодному відновленні аніонів $A^{z_1} + ze^- = A^{z_2}$, $z_2 - z_1 = z$.

Це можуть бути реакції [4]:



Нами зроблена спроба створення базової математичної моделі автоколивної поведінки в системі з відновленням персульфат-іонів на обертовому дисковому електроді (ОДЕ) з послідовно підключеним омичним опором. Модель досліджено з допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу. Побудовано біфуркаційні діаграми виникнення осцилюючої поведінки в залежності від швидкості обертання ОДЕ та величини опору системи.

Модель базується на врахуванні впливу будови ПЕШ та електростатичної адсорбції на електрохімічну кінетику (фрумкінський ефект).

Вона є удосконаленням базової моделі [5] стосовно:

- врахування міграційного переносу електроактивного компонента
- врахування впливу дифузного (на основі моделі Гуї-Чепмена-Штерна-Грехема) і щільного шару на загальну ємність ПЕШ в рівнянні балансу заряду.

Для відновлення персульфат-іону на мідному ОДЕ було отримано непогані узгодження з експериментом щодо амплітуди, частоти, форми і діапазону коливань. Біфуркаційні діаграми залежності області виникнення осциляцій в залежності від швидкості обертання ОДЕ також непогано корелюють з експериментом.

А це показує, що наближення лінійного концентраційного профілю в дифузійному шарі дозволяє отримати задовільне теоретичне описання фізико-хімічних процесів, що відповідальні за самоорганізацію в даних системах, зберігаючи простоту моделі та її інформативність.

- [1] Hudson JL, Bassett MR. Oscillatory electrodisolution of metals. // *Reviews in chemical engineering*. 1991. Vol. 7, №2 P.98-170.
- [2] Хованець Н.В., Юзькова В.Д., Нечипорук В.В., Ткачук М.М. Множинність стаціонарних станів у хімічних системах в умовах гідроксидної пасивації. // *УХЖ*. 2012. Т. 78, №34. с. 49-58.
- [3] Natchkar M., Beden B., Lamy C. Oscillating electrocatalytic systems. Part I. Survey of systems involving the oxidation of organics and detailed electrochemical investigation of formaldehyde oxidation on rhodium electrodes // *J. Electroanal Chem*. 1990. V. 281. P.81-98.
- [4] M. T. M. Koper, P. Gaspard, J. H. Sluyters, Mixed-mode oscillations and incomplete homoclinic scenarios to a saddle focus in the indium/thiocyanate electrochemical oscillator // *The Journal of Chemical Physics* 1992. V.97 P.8250.
- [5] W. Wolf, M. Purgand, J. Ye, M. Eiswirth, K. Doblhofer, Modeling the oscillating electrochemical reduction of peroxodisulfate, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 1992. V.96. P.1797.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ НАПОВНЕНОГО ПОЛІМЕРУ В ПРИСУТНОСТІ ЦЕОЛІТВІСНИХ ПОРІД

Неїло А. Б., Пахомова В. М.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

xtkm@kpi.ua

На сучасному етапі досліджень досить актуальною є проблема одержання органо-неорганічних композиційних матеріалів з поліпшеними термічними і механічними властивостями. Як наповнювачі доцільно використовувати шаруваті алюмосилікати, що мають здатність до розсування елементарних шарів при введенні в їхню структуру органічного полімеру. Однак, незважаючи на інтенсивні дослідження, проведені в цій області, можливість використання цеолітів для одержання органо-мінеральних композитів вивчена недостатньо.

Природні цеоліти, завдяки своїм унікальним властивостям, обумовленим особливостями кристалічної структури, знаходять усе більшу сферу застосування і є відносно дешевим наповнювачем у порівнянні з використанням синтетичних матеріалів. Численна інформація, опублікована в різних вітчизняних і іноземних виданнях, свідчить, що цеоліти ефективно використовуються у різних галузях промисловості.

Інтерес до цеолітів обумовлений їхньою достатньою міцністю, стійкістю до дії високих температур, агресивних середовищ і іонізуючих випромінювань [1]. Пластинчасті цеоліти, такі як клиноптилоліт, морденіт, анальцим, характеризуються слабкими зв'язками між алюмокремнійкисневими шарами. Це обумовлює можливість утворення міцних адгезійних зв'язків при використанні їх як неорганічного наповнювача, а органічного полімеру з функціональними групами, що несуть негативний заряд – як матриці.

У даній роботі в якості неорганічної складової композита обрані цеолітвісні породи, запаси яких на території України в районі Закарпаття достатньо великі. На відміну від глинистих мінералів цеоліти, через особливості кристалічної будови, не набухають в органічних середовищах.

Анальцим і морденіт належать до групи алюмосилікатів натрію, причому морденіт – один з найбільш висококремнеземних, окрім клиноптилоліту, природних цеолітів, має відношення $Si/Al = 4.5-5.5$, що зумовлює високу термостійкість морденіту.

Як органічну матрицю використовували кремнійорганічний лак КО-08. Наповнення композицій розраховували в співвідношенні 40, 60 і 70% у перерахунку на масу сухого залишку полімеру. Необхідна кількість дисперсної фази вводилась в дисперсійне середовище і піддавалась ретельному перемішуванню.

Реологічні характеристики були отримані за допомогою ротаційного віскозиметра «Реотест – 2». На підставі оброблених експериментальних даних були побудовані реологічні залежності ефективної в'язкості дисперсій полімер–

наповнювач від величини напруги зсуву в подвійних логарифмічних координатах (рис.).

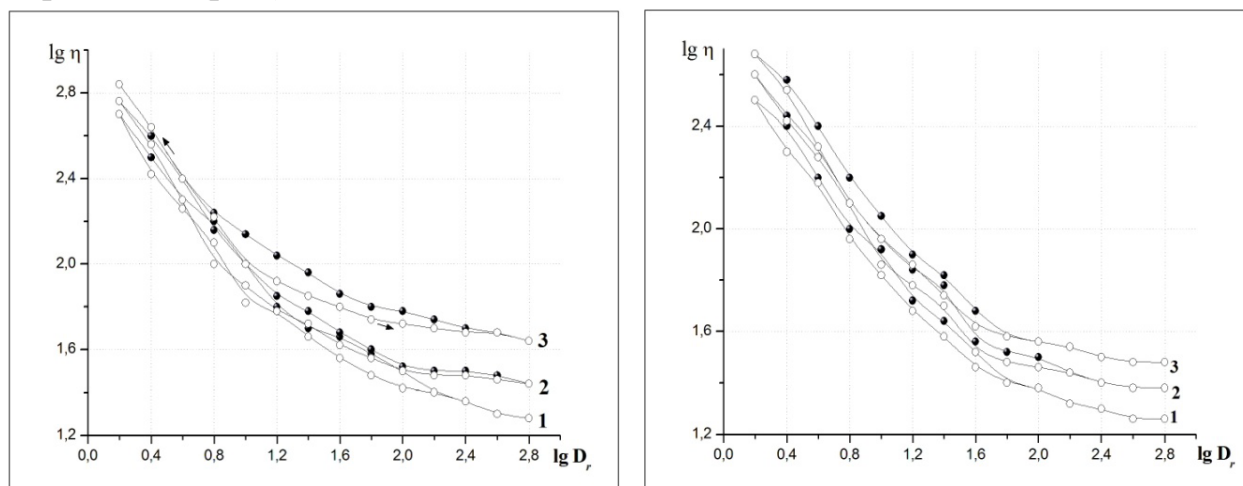


Рис. Залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву для дисперсій лаку КО-08, наповненого морденітом (а) і анальцимом (б): 1 – 40; 2 – 60; 3 – 70% наповнення

На графіках видно, що при введенні в лак 40% анальциму і морденіту виявляється процес в'язкісної тиксотропії, тобто утворюються структурні сітки в дисперсії полімер – наповнювач. При послідовному збільшенні швидкості зсуву ефективна в'язкість систем падає. Це викликано процесами руйнування коагуляційних структур, що утворилися в результаті наповнення [2]. Підвищення вмісту наповнювача до 60% супроводжується збільшенням тиксотропії композицій, що виявляється в збільшенні площі петель гістерезису, утворених висхідними і спадними гілками реологічних кривих. Максимальна площа гістерезису характерна для 70%-го наповнення, як анальцимом, так і морденітом. 60 і 70% наповнення лаку КО-08 викликає не тільки процес в'язкісної тиксотропії, але і явище міцнішої тиксотропії. Це зумовлено утворенням суцільної структурної сітки з твердих частинок наповнювача, про що свідчить збільшення різниці величин $\lg \eta_0 - \lg \eta_m$ ефективної в'язкості практично незруйнованої і гранично зруйнованої структур [2].

На підставі аналізу отриманих реологічних залежностей, можна зробити висновок про те, що введення в полімер наповнювачів веде до утворення тиксотропних коагуляційних структур у всьому заданому інтервалі наповнення. При цьому максимальну тиксотропність виявляють композиції, що складаються з лаку КО-08 і морденіту, а за процентним вмістом наповнювача виділяються системи з 60%-м наповненням.

[1] Наполнители для полимерных композиционных материалов; Пер. с англ. под. ред. Каца Г. С., Милевски Д. В. – М. : Химия, 1981. – 512 с.

[2] Круглицкий Н.Н., Круглицкая В.Я. Дисперсные структуры в органических и кремнийорганических средах / Н.Н. Круглицкий, В.Я. Круглицкая. – Киев: Наук. думка, 1981. – 316 с.

ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО ФОРМАЛЬДЕГІДОМ У ПРИСУТНОСТІ TiO_2 , СЕНСИБІЛІЗОВАНОГО КАРБОЦІАΝІНОВИМ БАРВНИКОМ

Одосій Л., Кобаса І.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

IKobasa@rambler.ru

Основним фактором, що перешкоджає створенню вискоефективних фотокаталітичних систем, є притаманний будь-якому фотозбудженому напівпровіднику процес електрон-діркової рекомбінації. Для зменшення його негативної дії застосовуються різноманітні ускладнення фотокаталітичних систем, а саме: додавання до них переносників електронів і дірок, нанесення на напівпровідники металів або їх оксидів, створення гетероструктур з двох напівпровідників, у яких можливе розділення фотогенерованих зарядів згідно з механізмом переносу їх між одноіменними зонами, тощо.

В останні роки з метою розширення світлочутливості в довгохвильовий бік застосовувалась сенсibilізація напівпровідників органічними барвниками та координаційними сполуками перехідних металів [1, 2].

У даній роботі шляхом узгодження енергетичних характеристик напівпровідникового каталізатора (TiO_2) і барвника-сенсibilізатора перхлорат-2-[5-(1,3-дифеніл-1,3-дигідро-2Н-бензimidазол-2-ілден)пента-1,3-дифеніл-3Н-бензimidазолію-1 (Б) та об'єднанні їх в єдину систему, захищену від дії розчинників полімером, одержані нові гетероструктури (ГС) з розширеним діапазоном світлочутливості.

Установлено, що Б сенсibilізує діоксид титану до дії видимого світла. При цьому в міру зростання вмісту барвника, яке призводить до повнішого поглинання світла джерела, фотокаталітична активність ГС підвищується. Наступне падіння її при збільшенні кількості барвника, можливо, пов'язане з утворенням менш світлочутливих асоціатів або ж з утрудненням міграції електронів на межу поділу, де відбувається їх взаємодія з метиленовим блакитним.

Отже, одержано нові ГС карбоціанінового барвника з TiO_2 , встановлена їх фотокаталітична активність в реакції відновлення метиленового блакитного формальдегідом в різних умовах опромінення і при різному вмісті барвника. Запропоновано пояснення знайденим закономірностям.

[1] Крюков А.И., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. Молекулярный дизайн в фотокатализе: физико-химические принципы создания высокоэффективных фотокаталитических окислительно-восстановительных систем // Теорет. и эксперим. химия. – 1994. – Т. 30, №4. – С. 175–191.

[2] Kobasa I., Kondratyeva I., Husyak N. Spectral and photocatalytic properties of heterostructures with bisquinocyanine dye and ZnO , ZrO_2 and SiO_2 // Functional Materials Letters. – 2010. – Vol.3. – №4. – P.233–236.

THE REMOVAL OF ACTIVE BRIGHT BLUE FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING SILICA MODIFIED WITH 1-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE

Padalko I. I., Ushkalov E. V., Tkachenko O. S., Panteleimonov A. V.

V.N. Karazin Kharkiv National University

Oleg-Tkachenko@i.ua

At the present time, in spite of the fact that synthetic dyes are toxic, mutagenic and carcinogenic and the most difficult to remove from wastewater, their application field in the textile, food and paper industries is being constantly expanded. The treatment of industrial wastewater allows for decreasing environmental pollution.

Sorption techniques are known to be the most efficient and economical for this purpose. Different sorbent materials have been used to remove dyes from waters such as zeolites, activated carbons, ion-exchange resins, clays and silica. However, silicas modified by different organic moieties are the most available because of their mechanical and thermal stabilities, high surface area and possibility of functionalization by variety agents, and possible reuse.

The object of our research was sorption of Active Bright Blue on silica with grafted 1-methylimidazolium chloride groups. This compound has many applications, especial in electrochemistry.

Effects of pH, temperature (in the range 20-30°C), contact time and initial dye concentration were studied aiming to obtain the best adsorption capacity of the material.

It was found, that equilibrium state in solution has been reached after 25 min for 20°C and 30 min both for 25°C and 30°C, and experimental results were fitted to pseudo second-order kinetic model indicating that the sorption process depends on the adsorbent and adsorbate.

The construction of adsorption isotherms (Fig. 1.) and calculation of thermodynamic parameters in the examine temperature range shown decreasing sorption capacity (from 50 $\mu\text{mol/g}$ for 20°C to 24 $\mu\text{mol/g}$ for 30°C) when the temperature increases. The removal of organic dye appear to be optimal at the pH=4.1 and at 20°C with maximum values 89%. The possibility of reuses also was studied.

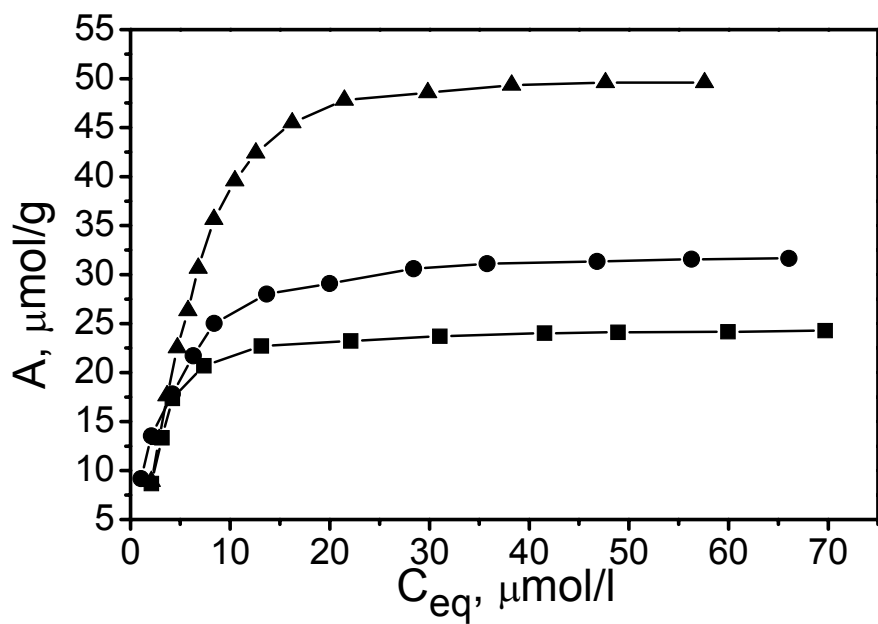


Fig. 1 Sorption isotherm of Active Bright Blue from aqueous solution on materials, obtained at 20 (uptriangle), 25 (circle) and 30°C (square) at pH=4.1

ВПЛИВ ЗМІННОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ ТА ТЕРМООБРОБКИ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОΡФНОГО СПЛАВУ НА ОСНОВІ ФЕРУМУ

Переверзєва Т. Г.¹, Герцик О. М.¹, Бойчишин Л. М.¹, Сеньків Н. П.²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка

² Медичний інститут, Львів

djunjer1@rambler.ru

Аморфні феромагнетики простіші в отриманні, а за своїми технічними характеристиками не поступаються традиційним кристалічним матеріалам і завдяки своїм фізико-хімічним властивостям аморфні і нанокристалічні сплави на основі Fe можуть розширювати своє використання, зокрема в медицині. Однак, для ефективнішого застосування таких матеріалів доцільним є здійснення різних видів обробки таких матеріалів, наприклад, відпалу, охолодження чи витримування у магнітному полі. Пошук оптимальних видів обробок та їх температурно-часових характеристик для досягнення наперед заданих фізико-хімічних властивостей зразків дає змогу підвищувати стабільність аморфних металевих сплавів (АМС) та їх магнітні властивості.

Електрохімічні характеристики АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ у 0,5 М водному розчині NaCl досліджували методом хронопотенціометрії та циклічної вольтамперометрії з використанням потенціостату Jaissle Potentiostat-Halvanostat IPM 88 PC-R. Внаслідок технологічних особливостей одержання стрічок аморфних металевих сплавів розрізняють контактний (к) та зовнішній (з) бік, які володіють різними фізико-хімічними властивостями.

Модифікацію зразків аморфного сплаву здійснювали витримуванням у змінному магнітному полі (ЗМП) частотою 50 Гц, яке створювалось у спеціально сконструйованому пристрої (тривалість експозиції зразків у ЗМП – 30 хв, 1 та 3 год), а також термічною обробкою зразків в муфельній печі типу СНОП-16.2.5./9-Н5 при температурах 373 та 473 К (тривалість ізотермічної обробки – 1 год).

Аналіз початкових (E_p) та кінцевих значень потенціалів (E_k) у 0,5 М водному розчині NaCl АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$, попередньо витриманих в ЗМП показав, що така модифікація активізує поверхню, причому як початкові, так і кінцеві значення потенціалів зсуваються в катодну область (табл. 1). Необхідно відзначити також зменшення різниці між початковим та кінцевим значенням потенціалів (ΔE) із збільшенням тривалості експозиції у магнітному полі. Очевидно, змінне магнітне поле викликає рух доменів та інтенсифікує процеси структурування поверхні аморфної стрічки. Подвійна модифікація зразків АМС в ЗМП та термообробкою протягом 1 години при температурах 373 та 473 К чинить неоднозначний вплив на електрохімічні властивості сплавів. Результати потенціометричного дослідження модифікованих при першій температурі зразків показали, що потенціали зсуваються у бік від'ємніших значень. Дія змінного магнітного поля у поєднанні з термообробкою при $T = 473$ К, навпаки, стабілізує поверхню (табл. 1),

очевидно, за рахунок виходу на поверхню елементів, які утворюють в кисневій атмосфері захисні шари, проте лише у випадку часу експозиції, яка складає 3 години. Для 1-о годинної експозиції подібна залежність простежується лише для контактного боку стрічки.

Табл. 1. Результати потенціометричного дослідження у 0,5 М водному розчині NaCl зразків АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ підданого різним видам обробки

Обробка	Бік	$-E_p$, В	$-E_k$, В	$ \Delta E $, В
-	к	0,20	0,40	0,20
	з	0,23	0,38	0,15
ЗМП (1 год)	к	0,29	0,4	0,12
	з	0,28	0,39	0,11
ЗМП (3 год)	к	0,30	0,43	0,13
	з	0,29	0,39	0,10
ЗМП (1 год) + T = 373 К (1 год)	к	0,43	0,46	0,03
	з	0,25	0,40	0,15
ЗМП (3 год) + T = 373 К (1 год)	к	0,26	0,43	0,17
	з	0,23	0,43	0,20
ЗМП (1 год) + T = 473 К (1 год)	к	0,10	0,30	0,20
	з	0,31	0,46	0,15
ЗМП (3 год) + T = 473 К (1 год)	к	0,13	0,29	0,16
	з	0,09	0,31	0,22

Дослідження зміни потенціалу корозії ($E_{кор}$), одержаного із побудованих в логарифмічних координатах циклічних вольтамперометричних кривих, показало, що для вихідних зразків значення $E_{кор}$ зсуваються в катодну сторону із зростанням кількості циклів сканування потенціалу (табл. 2).

Модифікація стрічки аморфного сплаву змінним магнітним полем зумовлює пасивацію поверхні, що відображається у зменшенні розкиду значень $E_{кор}$. При поєднанні впливу змінного магнітного поля із термообробкою $\Delta E_{кор}$ зменшується ще сильніше.

Табл. 2. Значення $E_{кор}$ (В) у 0,5 М водному розчині NaCl зразків АМС $Fe_{73,1}Cu_{1,0}Nb_{3,0}Si_{15,5}B_{7,4}$ підданого впливу ЗМП і термообробці протягом 1 год при T = 373 К

Цикл	Обробка								
	-		ЗМП (30 хв)		ЗМП (1 год)		ЗМП (30 хв)+T		ЗМП (1 год)+T
	к	з	к	з	к	з	к	з	к
1	-0,55	-0,62	-0,80	-0,74	-0,62	-0,68	-0,80	-0,61	-0,83
10	-0,81	-0,87	-0,94	-0,88	-0,71	-0,81	-0,78	-0,63	-0,85

ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ НОВИХ ПРИЩЕПЛЕНИХ НАНОШАРІВ ПОЛІ(N-МЕТАКРИЛОЇЛ-L-АМІНОКИСЛОТ) НА ПОВЕРХНІ ПЕРОКСИДОВАНОГО СКЛА

*Перепелиця Ю. О.¹, Огар М. О.¹, Стецишин Ю. Б.¹,
Коструба А. М.², Марінцова Н. Г.¹, Новіков В. П.¹*
¹ Національний університет «Львівська Політехніка»
² Львівська комерційна академія
jksenjak@rambler.ru, yrstecushun@ukr.net

Важливе місце у сучасній хімії та нанохімії приділяється встановленню відношень між властивостями поверхонь та закономірностями їх взаємодії з біомолекулами. Слід відмітити, що такі взаємодії можуть бути специфічного або неспецифічного характеру. Типовим прикладом високоточної специфічної взаємодії молекула-поверхня є взаємодія розміщених на поверхні антитіл з антигенами. Хімічні складові поверхні та її топологія визначають фізичні властивості поверхні, а також її неспецифічну взаємодію з біомолекулами. У випадку неспецифічної взаємодії біомолекул з поверхнями є значні труднощі для досягнення високої точності взаємодій. Вимірювання контактного кута змочування - це легкий та доступний метод для визначення поверхневого натягу, що є домінуючим фактором для неспецифічної взаємодії біомолекул з поверхнею.

Метою роботи було визначити поверхневий натяг наночарів полі(N-метакрилоїл-L-амінокислот) та дослідити залежність між їх хімічними складовими та складовими поверхневого натягу. У представлений роботі нами синтезовано мономери N-метакрилоїл-L-метіоніну, N-метакрилоїл гліцину, N-метакрилоїл-L-проліну, N-метакрилоїл-L-лейцину та N-метакрилоїл-L-фенілаланіну, а потім на поверхні модифікованого скла, що містить центри радикальної полімеризації сформовано їх прищеплені наночари.

Визначення сумарної вільної поверхневої енергії λ_s та її складових (Лівшица-Ван-дер-Ваальса - λ_s^{LW} , кислотної - λ_s^- , основної - λ_s^+ та полярної λ_s^{AB}) проводили за Лівшиц-Ван-дер-Ваальс-кисотно-основним методом. Для цього вимірювали контактні кути змочування поверхні трьома рідинами (водою, дийодометаном та 1,2-етандіолом).

Отримані поверхні характеризуються досить високими значеннями сумарної вільної поверхневої енергії. Слід відмітити значний вплив у цю величину складових Лівшица-Ван-дер-Ваальса та кислотної. У той же час внесок основної складової у сумарну вільну поверхневу енергію незначний. Високі значення кислотної складової вільної поверхневої енергії, пояснюються наявністю вільних карбоксильних груп у структурі прищеплених макромолекул. А значний внесок у сумарну поверхневу енергію складової Лівшица-Ван-дер-Ваальса – гідрофобними фрагментами у структурі прищеплених наночарів.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ФЛОТАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ РЗЭ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Пужанская Е. П., Чернецкая В. В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
nika.11v@yandex.ua

В практике очистки технологических растворов и сточных вод предприятий по производству и переработке редкоземельных элементов (РЗЭ) часто приходится сталкиваться с необходимостью выделения небольших количеств соединений данных металлов из больших объемов водных растворов. Очистку сточных вод, содержащих РЗЭ, осуществляют обычно методами химического осаждения, экстракции, ионного обмена, электрокоагуляции и пр. Однако эти методы малоэффективны, а иногда и экономически невыгодны для обработки больших объемов разбавленных растворов, где с успехом могут быть использованы флотационные методы или их комбинации с другими физико-химическими методами очистки воды.

Флотация с носителем является одной из разновидностей флотационного метода выделения истинно- и коллоидно-растворенных веществ из больших объемов разбавленных растворов. Использование в качестве носителей тонкодиспергированных твердых растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) в парафине позволяет упростить регенерацию собирателей, существенно снизить их расход и сократить остаточную концентрацию в очищаемом растворе вплоть до ПДК.

В предыдущих исследованиях [1] было показано, что тонкодиспергированные твердые растворы фосфиноксида разнорадикального (ФОР) в парафине могут быть использованы в качестве носителей соединений РЗЭ (на примере соединений лантана и церия(III)) из их разбавленных сульфатных растворов. Однако, к сожалению, даже при оптимальных условиях проведения процесса степень извлечения соединений данных РЗЭ не превышала 74-77%. Поэтому актуальной является задача поиска путей интенсификации процесса флотационного извлечения соединений лантана и церия с помощью предлагаемого реагента.

Известно [2], что введение добавок специально подобранных электролитов позволяет существенно повысить степень флотационного извлечения извлекаемых металлов. Поэтому целью данной работы явилось изучение влияния природы и концентрации добавок неорганических солей на эффективность флотационного извлечения соединений лантана и церия (III) с использованием в качестве собирателя (носителя) твердого раствора фосфиноксида разнорадикального (ФОР) в парафине. Используемый в работе ФОР производится на опытном производстве Института органической химии НАН Украины.

Объектами исследования служили $2 \cdot 10^{-4}$ М сульфатные растворы солей лантана и церия (III). Концентрация сульфатной кислоты составляла 0,02 моль/л. Собиратель (0,5 моляльный твердый раствор ФОР в парафине) вводили в

исследуемые растворы (рН 8,5) в виде 0,5% водной суспензии в количестве 1,25 моль ФОР/моль РЗЭ за 20 мин до начала флотации. Было изучено влияние добавок нитратов натрия, кальция и алюминия, сульфатов натрия и магния, а также хлорида кальция на эффективность флотационного извлечения соединений лантана и церия (III). Добавки солей вводили в исследуемые растворы в виде 1% водных растворов перед добавлением собирателя.

Проведенные исследования показали, что при добавлении электролитов степень флотационного извлечения РЗЭ изменялась в зависимости от природы солей и их количества в растворе. Определена оптимальная концентрация электролитов, которая обеспечивала максимальное флотационное извлечение соединений лантана и церия (табл.). В большинстве случаев (кроме добавок нитрата натрия) степень флотационного извлечения РЗЭ увеличивалась на 10-15%, однако остаточная концентрация лантана и церия оставалась достаточно высокой и составляла, как минимум, 3 мг/л.

Табл. Степень флотационного извлечения (α) соединений РЗЭ и их остаточная концентрация ($C_{ост.}$) в растворе при оптимальных концентрациях ($C_{эл.}$) добавленных электролитов

Соль	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	Ca(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃	NaNO ₃	CaCl ₂
Флотационное извлечение соединений лантана						
C, моль/л	0,03	0,065	0,11	0,00074	0,19	0,126
A, %	90	85	90	82	70	89
C _{ост.} , мг/л	3,0	4,5	3,0	5,4	9,0	3,3
Флотационное извлечение соединений церия						
C, моль/л	0,043	0,089	0,059	0,00074	0,215	0,072
A, %	90	90	88	85	80	87
C _{ост.} , мг/л	3,0	3,0	3,6	4,5	6,0	3,9

При объяснении полученных результатов учитывали, что механизм влияния добавок электролитов на эффективность процесса флотации сложный и обусловлен действием таких факторов, как изменение степени гидратации сублатов (частиц, извлекаемых флотацией); конкуренция между извлекаемыми ионами и ионами, входящими в состав электролитов, за полярные группы ПАВ; изменение величины и знака электрокинетического потенциала частиц сублатов и пузырьков воздуха; влияние на константы устойчивости комплексных соединений, присутствующих в растворе.

[1] Чернецька В.В., Корнійчук І.М., Перлова О.В. Флотаційне вилучення сполук рідкісних металів з розбавлених водних розчинів // Екологічний інтелект-2012: Матеріали доповідей VII Міжнародної науково-практичної конференції, 24-25 квітня 2012 р., Дніпропетровськ: Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна, 2012.– С.153-154.

[2] Гольман А. М. Ионная флотация. – М. : Недра, 1982. – 144 с.

М06-2х ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ ПАР ОСНОВАНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ Ade-Thy, Gua-Cyd

Романов С. А.¹, Зубатюк Т. А.², Шишкин О. В.²

¹ Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

² НТК “Институт Монокристаллов” Национальной академии наук Украины

serg_romanov92@mail.ru

Присутствие атомов дейтерия (D) в биологических системах приводит к изменениям структуры и свойств макромолекул, таких как дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) и белки. При этом различают первичные и вторичные изотопные эффекты, в зависимости положения атома D в молекуле. Наиболее важными для структуры ДНК являются водородные (дейтериевые) связи, образующиеся в паре оснований (Рис. 1), так как они поддерживают пространственную структуру макромолекулярной цепи. Но экспериментальное исследование дейтерированных пар оснований в ДНК затруднительно. Поэтому расчеты методами квантовой химии могут дать важный результат в понимании стабильности молекулы ДНК, а также механизмов ее репликации.

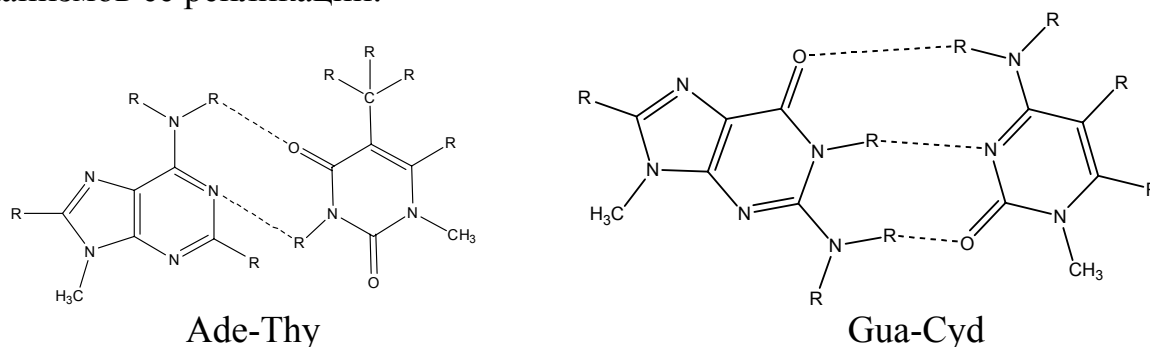


Рис. 1. Уотсон-Криковские пары оснований: аденин-тимин, гуанин-цитозин (где R = H или D)

Методом М06-2х с использованием базиса 6-31G(d,p) проведен расчет энергий взаимодействия в Уотсон – Криковских парах оснований нуклеиновых кислот (ΔE_{int}), а также свободные энергии образования ΔG^0 , вклады ΔH^0 и ΔS^0 в стабильность этих комплексов (T=298 K). Все расчеты проведены в Gaussian09.

Энергия взаимодействия в паре Gua-Cyd выше, чем в Ade-Thy за счет трех водородных связей, поэтому комплекс Gua-Cyd почти в два раза прочнее (при R=H): $\Delta E_{\text{int}}(\text{Gua-Cyd}) = -32.1 \text{ kcal/mol}$, $\Delta E_{\text{int}}(\text{Ade-Thy}) = -17.8 \text{ kcal/mol}$.

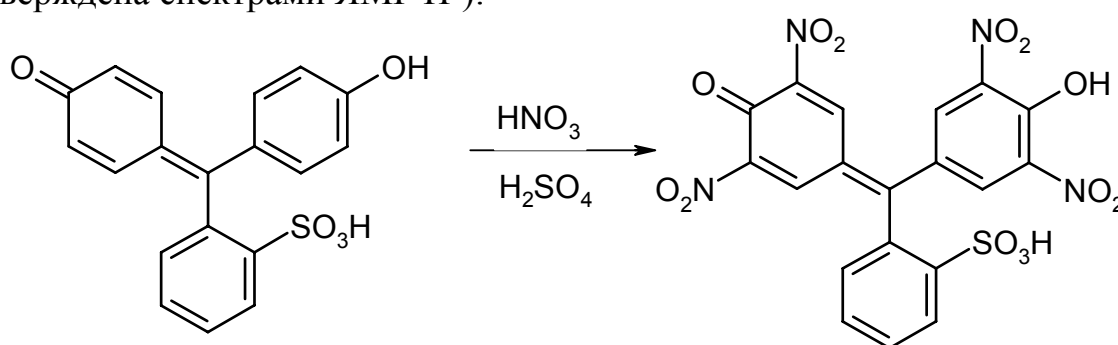
Анализ колебательных спектров комплексов с замещёнными атомами водорода на атомы дейтерия в различных положениях подтвердил смещение пиков дейтериевых связей в область меньших частот. Значения ΔE_{int} также указывают, что связи, образованные атомами дейтерия различаются по прочности и энергии от аналогичных водородных связей. Меньшие частоты колебания дейтерия стабилизируют дейтериевую связь, делая комплекс прочнее. ΔG^0 образования пары сильно зависит от положения атомов D в основаниях. Разница в ΔG^0 может достигать нескольких kcal/mol.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА 3,3',5,5'-ТЕТРАНИТРОФЕНОЛСУЛЬФОФТАЛЕИНА

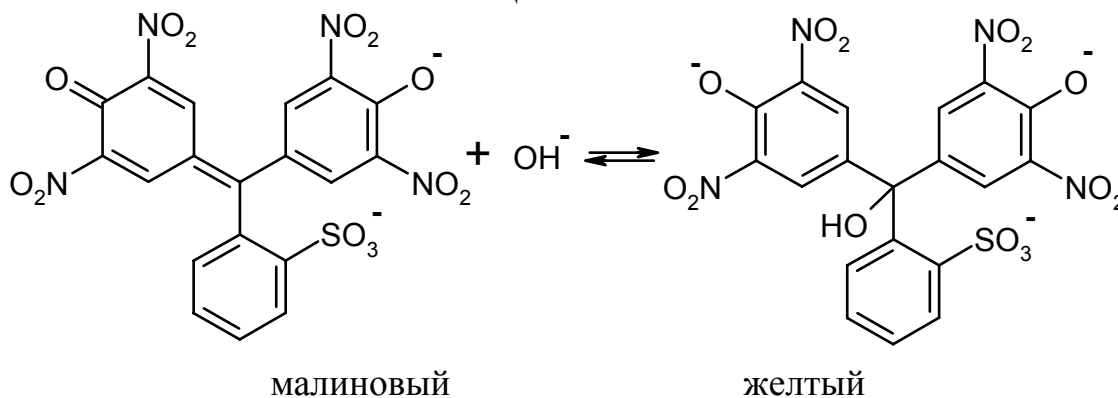
Рощина Е. В., Шеховцов С. В., Ельцов С. В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
eltsov@univer.kharkov.ua

Фенолсульфофталеиновые красители широко используются в качестве кислотно-основных индикаторов. Алкил- и бромпроизводные Фенолового красного изучены очень подробно, вместе с тем данных о нитропроизводных мало [1,2]. Краситель 3,3',5,5'-тетранитрофенолсульфофталеин (ТНФСФ) был синтезирован реакцией нитрования по следующей схеме (структура красителя подтверждена спектрами ЯМР ^1H):



Введение четырех электроноакцепторных нитро-групп облегчает протекание реакций нуклеофильного присоединения по центральному углеродному атому красителя гидроксильного иона, с образованием карбинола, окрашенного в интенсивно желтый цвет:



В воде процесс образования карбинола протекает уже при $\text{pH}=3$ и выше. Реакция протекает тем быстрее, чем выше значение pH раствора. Константа скорости реакции псевдопервого порядка при $\text{pH}=10$ составляет $7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. При $\text{pH}=11$ образование карбинола происходит в момент приготовления рабочего раствора. Столь сильно выраженная льюисовская кислотность центрального атома углерода не характерна для бромпроизводных фенолового красного. В ацетонитриле с добавками ДБУ получено значение коэффициента молярного поглощения $93,5 \cdot 10^3 \text{ л/моль/см}$ при положении максимума поглощения $\lambda=568 \text{ нм}$ (рис 1). В этом растворителе нейтральная форма красителя существует в

виде бесцветного сульфтона, как это ранее наблюдалось для других сульфтофталеинов.

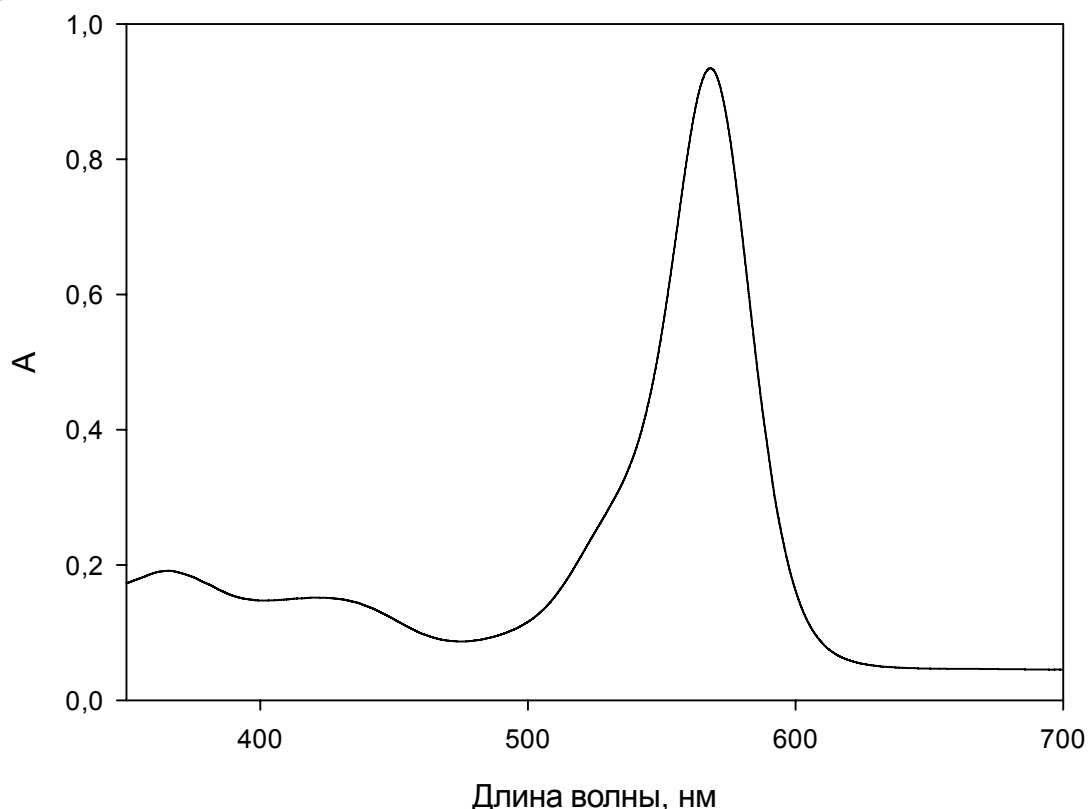


Рис.1 Спектр поглощения ТНФСФ в ацетонитриле с добавками ДБУ
($c(\text{ТНФСФ})=1 \cdot 10^{-5}$ М, $c(\text{ДБУ})=0,01$ М)

В метаноле и ДМСО значение коэффициента молярного поглощения достигает приблизительно $90 \cdot 10^3$ л/моль/см даже без добавок основания. В мицеллярном растворе катионного ПАВ ЦТАБ ($c=2 \cdot 10^{-3}$ М) наблюдается смещение максимума поглощения до 575 нм, при этом мгновенное обесцвечивание рабочего раствора (в момент приготовления) наблюдается уже при $\text{pH}=10$, что свидетельствует о возрастании скорости реакции образования карбинола в присутствии данного ПАВ.

[1] White E.C, Acree S.F. On the quinone-phenolate theory of indicators: the electrical conductivity of solutions of phenolsulfonphthalein and of its bromo and nitro derivatives. J. Am. Chem. Soc. 1917; 39:648–52.

[2] White E.C, Acree S.F. On the quinone-phenolate theory of indicators. The absorption spectra of solutions of phenolsulfonphthalein and its tetrabromo and tetranitro derivatives and their salts, and of analogous substances. J. Am. Chem. Soc. 1919; 41:1092–99.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Стамати А. М.¹, Роганова Е. А.²

¹ Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова

² Одесский национальный медицинский университет

alina_stamati@rambler.ru

По данным ВОЗ экологическая обстановка, связанная с техногенной деятельностью человека, привела к широкому распространению заболеваний, связанных с острой или хронической интоксикацией организма. В настоящее время простым, доступным, нетравматичным методом лечения различных интоксикаций является энтеросорбция [1]. На фармацевтическом рынке Украины представлен большой ассортимент энтеросорбентов отечественного и импортного производства, и каждый из этих энтеросорбентов обладает специфическими аспектами действия.

Анализ литературных данных показал, что в основном представлены клинические исследования энтеросорбентов, а исследования, посвященные изучению их адсорбционной активности малочисленны и, как правило, не подлежат сравнению в связи с различными условиями проведения эксперимента. В связи с этим, для накопления сопоставимых данных для сравнительной оценки эффективности уже используемых энтеросорбентов следует определить их адсорбционную активность в одинаковых условиях эксперимента.

Цель данной работы: сравнить и проанализировать адсорбционную способность широко распространенных энтеросорбентов, таких как активированный (АУ) и белый уголь (БУ).

Энтеросорбент АУ (производитель «Борщаговский ХФЗ», Киев) в своем составе содержит активированный уголь и картофельный крахмал. Энтеросорбент БУ (производитель ООО «ОмниФарма», Киев) состоит из диоксида кремния, микрокристаллической целлюлозы, сахарной пудры и картофельного крахмала. Энтеросорбенты АУ и БУ применяли в виде порошков. В инструкциях по применению этих энтеросорбентов указано, что они могут применяться для выделения из организма экзо- и эндогенных токсинов различного происхождения.

В данной работе эффективность энтеросорбентов оценивали с помощью адсорбционной активности по отношению к ионам Pb^{2+} и к веществам-маркерам: метиленовому голубому (МГ), моделирующему «низкомолекулярные токсины», и цианкобаламину (витамину B_{12}), моделирующему «средне-молекулярные» токсины.

Адсорбционную активность энтеросорбентов определяли в статических условиях при $37^{\circ}C$ при встряхивании в течение 20 мин навески энтеросорбентов с водными растворами токсинов при $pH=2$ и $pH=6,5$, а также с модельными растворами, имитирующими в первом приближении среду желудка (0,9 % водный раствор $NaCl$, $pH=2$) и среду кишечника (0,9 % водный

раствор NaCl, pH=6,5) и содержащими вещества-маркеры. Исходная концентрация МГ составляла 1,5 г/л (методика ГОСТ 4453-74) и 0,1 г/л, а витамина В₁₂ и ионов Pb²⁺ – 0,1 г/л. После адсорбции энтеросорбент отделяли от раствора центрифугированием и определяли концентрацию токсинов спектрофотометрически.

Проведенные исследования показали (табл.), что исследованные энтеросорбенты обладают высокой адсорбционной активностью по отношению к МГ при его извлечении из растворов с концентрации 1,5 г/л, которая зависит от значения pH раствора.

Табл. Адсорбционная активность энтеросорбентов

Система		pH	Энтеросорбент	
			АУ	БУ
		А, мг/г		
С(МГ)=1,5 г/л	H ₂ O	2	153	228
	H ₂ O	6,5	239	226
	NaCl	2	163	135
	NaCl	6,5	245	252
С(МГ)=0,1 г/л	H ₂ O	2	25	25
	H ₂ O	6,5	25	25
	NaCl	2	25	25
	NaCl	6,5	25	25
С(Pb ²⁺)=0,1 г/л	H ₂ O	2	20	20
	H ₂ O	6,5	25	24
	NaCl	2	20	20
	NaCl	6,5	25	25
С(В ₁₂)=0,1 г/л	H ₂ O	2	25	23
	H ₂ O	6,5	25	22
	NaCl	2	25	21
	NaCl	6,5	25	23

Установлено, что адсорбционная активность энтеросорбентов АУ и БУ по отношению к МГ, витамину В₁₂ и ионами Pb²⁺ отличается незначительно, если исходная концентрация токсинов 0,1 г/л.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при выделении «низкомолекулярных», «среднемолекулярных» токсинов и ионов Pb²⁺ из их растворов с концентрацией 0,1 г/л эффективность энтеросорбентов АУ и БУ практически одинакова.

[1] Суровикин, В.Ф. Новые гемо- и энтеросорбенты на основе нанодисперсных углерод-углеродных материалов/ В.Ф.Суровикин, Л.Г.Пьянова, Л.С.Лузянина// Рос.хим.ж. – 2007. – т.50. – № 5. – С.159-165.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КВАЗИОДНОМЕРНЫХ ФЕРРИМАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ДВУЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Токарев В. В., Черановский В. О.

Харьковский национальный университет им.В.Н.Каразина

tokarev_hnu@mail.ru

В течение последних двух десятилетий было синтезировано большое число квазиодномерных полимерных соединений переходных металлов, обладающих ферримагнитными свойствами [1]. Большинство этих соединений представляют биметаллические молекулярные магнетики, содержащие два иона различных переходных металлов на элементарную ячейку.

В настоящей работе проводится сопоставление результатов численного моделирования температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости и полевой зависимости удельной намагниченности при конечных температурах для квазиодномерных биметаллических ферримагнетиков в рамках моделей Гейзенберга и Изинга. Основная задача работы – изучение влияния квантовых флуктуаций на низкотемпературную термодинамику этих моделей с целью разработки адекватных приближенных подходов к численному моделированию низкотемпературных магнитных свойств наноструктурированных материалов типа спиновых лестниц и неуглеродных ферримагнитных нанотрубок [2].

Гамильтониан гейзенберговской спиновой цепочки с двумя различными спинами на элементарную ячейку может быть записан в виде

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N [J(\lambda \mathbf{S}_{2,i-1} + \mathbf{S}_{2,i}) - 2\mu H(\mathbf{S}_{1,i}^z + \mathbf{S}_{2,i}^z)], \quad (1)$$

где $\mathbf{S}_{1(2),i}$ - оператор первого (второго) спина i -ой элементарной ячейки цепочки, J - параметр эффективного обменного взаимодействия магнитных ионов (для комплексов переходных металлов он обычно находится в пределах 15-100К), λ - параметр димеризации цепочки, учитывающий неэквивалентность соседних обменных взаимодействий, N – число элементарных ячеек. При замене векторных спиновых операторов на их z -проекции получается модель Изинга, которая имеет простой энергетический спектр, но пренебрегает квантовыми флуктуациями.

Термодинамические расчеты в рамках модели Гейзенберга проводились на основе полного точного спектра спиновых гамильтонианов конечных решеточных кластеров. Расчеты для цепочечной модели Изинга проводились методом трансфер-матрицы. При этом удельная намагниченность вычислялась точно, а соответствующая удельная восприимчивость определялась численным дифференцированием полученной намагниченности по внешнему магнитному полю. Полученные в результате расчетов зависимости сопоставлялись с известными экспериментальными данными для биметаллических ферримагнетиков [3].

Известно, что на магнитные свойства полимерных комплексов переходных металлов при очень низких температурах могут влиять эффекты спиновой анизотропии. С целью изучения таких эффектов в настоящей работе были также проведены тестовые расчеты на основе решеточного гамильтониана (1) с дополнительным членом вида

$$H_a = D \sum_{i=1}^N [(S_{1,i}^z)^2 + (S_{2,i}^z)^2], \quad (2)$$

где параметр анизотропии D принимал значения 0.1-0.5 К.

[1] Ivanov N.B. Spin model of quasi-1D quantum ferrimagnets with competing interactions / N.B. Ivanov // Condensed Matter Physics. –2009 –v.12, No 3. –P.435-447.

[2] Cheranovskii V.O. Magnetic properties of model non-carbon nanotubes with macroscopic value of ground state spin / V.O. Cheranovskii, E.V. Ezerskaya, D.J. Klein, A.A. Kravchenko // Journal of magnetism and magnetic materials. –2011– V.323.–P.1636-1642.

[3] Yao Min-X. Chiral cyanide-bridged CrIII–MnIII heterobimetallic chains based on [(Tp)Cr(CN)3]–: synthesis, structures, and magnetic properties /Min-Xia Yao, Qi Zheng, Xu-Min Cai, Yi-Zhi Li, You Song, and Jing-Lin Zuo // Inorg. Chem. –2012 V.51.–P. 2140-2149.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ПАР В СИСТЕМЕ ДИОКСИД УГЛЕРОДА – ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Матвиенко В. Г., Траховцов Н. Ю.

Донецкий национальный технический университет

trakhovtsov@gmail.com

Промышленно важные газовые смеси, включая природный газ и технологические газы, имеют в своем составе примеси, которые необходимо удалять. Это, прежде всего, диоксид углерода, сероводород, меркаптаны, водяные пары. Диоксид углерода и сероводород оказывают коррозионное действие на аппаратуру, пары воды в трубопроводах природного газа могут вызвать образование газовых гидратов. Помимо этого, сероводород и меркаптаны ядовиты.

Для очистки газов от диоксида углерода, сероводорода и водяных паров в промышленности часто целесообразно использовать явление физической абсорбции. В настоящее время в качестве абсорбентов влаги широкое распространение получили диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ). Гликоли обладают высокой вязкостью [1], поэтому с целью ее снижения целесообразно в состав абсорбента вводить второй компонент с небольшой вязкостью, в частности N-метилпирролидон (N-МП). N-МП имеет невысокую вязкость даже при низких температурах [2] и обладает хорошей поглощательной способностью по отношению к влаге.

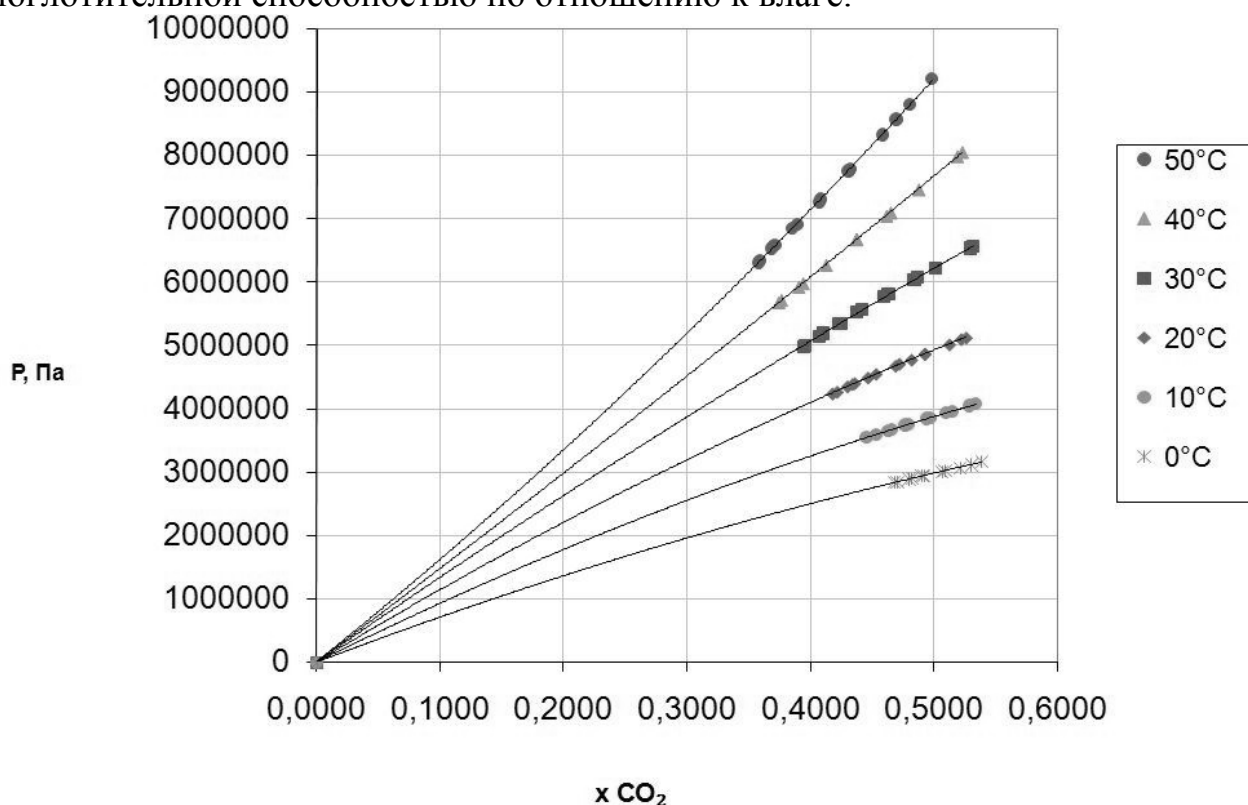


Рис. 1. Изотермы растворимости диоксида углерода в абсорбенте состава 47,06% мол ДЭГ, 52,94% мол. N-МП.

В связи с отсутствием в печати данных по растворимости диоксида углерода в смесях ДЭГ – N-МП нами было проведено экспериментальное определение растворимости диоксида углерода в двухкомпонентном абсорбенте состава 47,1% мол ДЭГ и 52,9% мол. N-МП. Исследование проводилось на установке с прозрачной ячейкой равновесия переменного объема, разработанной на кафедре физической и органической химии ДонНТУ [3]. Как следует из приводимых данных (рис.1) в исследованном интервале параметров (температурный интервал 0 - 50⁰С и давление до 9 МПа) в системе нет расслоения в жидкой фазе даже при мольной доле диоксида углерода, превышающей 0,5. Очевидно, появление второй жидкой фазы в системе следует ожидать при еще более высокой концентрации диоксида углерода, поскольку растворимость последнего в ДЭГ носит ограниченный характер, а в N-МП – неограниченный. Растворимость диоксида углерода в исследованном двухкомпонентном абсорбенте велика и сильно возрастает с увеличением давления и понижением температуры, что позволяет рекомендовать раствор ДЭГ – N-МП для очистки газовых смесей от СО₂ при высоком парциальном давлении последнего.

Полученные данные использовались для определения термодинамических характеристик диоксида углерода в трехкомпонентной системе СО₂ – ДЭГ – N-МП: активности и коэффициента активности, избыточной энергии Гиббса, парциальной молярной теплоты растворения. Парциальная молярная теплота растворения рассчитывалась по методике, предложенной ранее [4]. При этом учитывалось отклонение поведения газообразного диоксида углерода от поведения идеального газа (коэффициентом сжимаемости z) и принимался во внимание парциальный молярный объем диоксида углерода в равновесном растворе.

Полученные данные по растворимости диоксида углерода в абсорбенте ДЭГ – N-МП могут быть положены в основу расчетов технологического процесса очистки газовых смесей от диоксида углерода.

[1] Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. – М.: Химия, 1976. – 376 с.

[2] Очистка газа / Коуль А.Л., Ризенфельд Ф.С.– М.: Недра, 1968. – 411 с.

[3] Равновесие жидкость-пар и объемные свойства жидкой фазы в системе γ -бутиролактон – диоксид углерода при повышенных давлениях / Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л. // ЖПХ. – 1999. – Т. 72. – № 7. – С. 1085–1089.

[4] Определение термодинамических характеристик компонентов в бинарных двухфазных системах с газовой фазой чистого компонента при повышенных давлениях / В.Г.Матвиенко, Н.Л.Ярым-Агаев, Е.В.Куковинец, Л.С.Нифантова. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. Випуск 119 (9). Донецьк - 2007. С. 44 – 54.

ЭФФЕКТЫ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ИОННОЙ ПАРЕ [MMiM⁺][BF₄⁻]

Филатов Я. И., Мареха Б. А., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Iaroslav_94@mail.ru

Ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой низкотемпературные расплавы солей, состоящих из многоатомных несимметричных катионов и многоатомных анионов, обладают совокупностью уникальных физико-химических свойств, таких как низкая летучесть, широкий интервал жидкого состояния, высокая химическая и электрохимическая устойчивость. Благодаря этому ИЖ широко используются в синтезе новых веществ, в качестве растворителей в химической технологии на принципах «зеленой химии», в электрохимических накопителях электрической энергии и других областях химии.

Актуальной задачей современной физической химии ИЖ является предсказание или объяснение их макроскопических свойств на основе информации о строении составляющих их катионов и анионов. Важнейшим инструментом в решении такой задачи является использование методов компьютерной химии, включая квантово-химические расчеты и молекулярно-динамическое моделирование (МДМ). К числу дискуссионных проблем МДМ ИЖ относится построение модели силового поля ионов ИЖ, в частности, выбор эффективных зарядов на атомах ионов, составляющих ИЖ [1].

Целью настоящей работы было исследование взаимного влияния ионов на эффективные заряды в ионной паре тетрафторбората 1-метил-4-метил имидазолия [MMiM⁺][BF₄⁻]. Алгоритм исследования заключался в следующем. Вначале была произведена оптимизация изолированных катиона и аниона, а также поиск и оптимизация наиболее энергетически выгодных конфигураций ионных пар (ИП) в вакууме. Затем был произведен расчет эффективных зарядов на атомах в рамках теории Бейдера QTAIM [2]. Квантово-химические расчеты были проведены с использованием пакета Gaussian 09 W и теории функционала плотности на двух уровнях, B3LYP/6-31G и M062X/aug-cc-PVDZ. Эффективные заряды на атомах рассчитывали путем интегрирования бассейнов электронной плотности атомов с использованием пакета AIMALL.

На рис. 1 показаны наиболее энергетически выгодные конфигурации ионной пары [MMiM⁺][BF₄⁻]. Следует отметить, что ионная пара симметричного строения (I) обладает примерно на 40 кДж/моль более низкой энергией, чем ионная пара (II).

В таблице 1 представлены эффективные заряды катиона [MMiM⁺] и аниона [BF₄⁻] по результатам квантово-химических расчетов QTAIM в изолированном состоянии и в составе ионных пар. Как видно из таблицы, в независимости от уровня теории, использованной для оптимизации геометрии соответствующих частиц, и конфигурации ионной пары, наблюдается перенос электронной плотности с аниона на катион в пределах нескольких сотых

единиц заряда, причем этот эффект превышает погрешность расчета заряда по методу QТАИМ примерно на порядок.

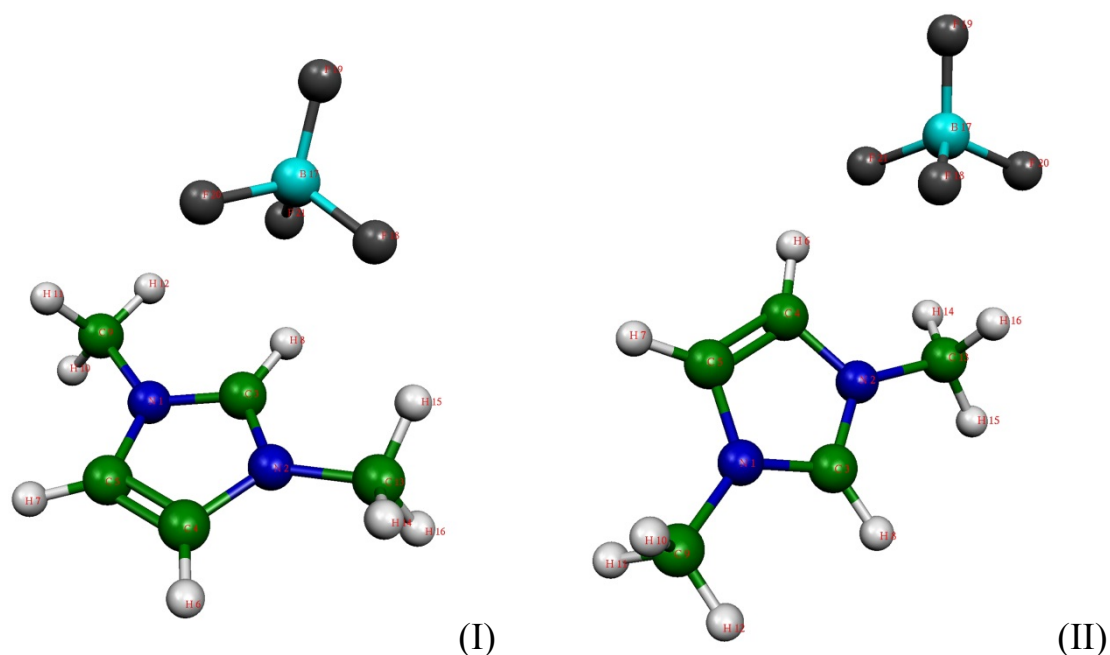


Рис. 1. Наиболее энергетически выгодные конфигурации ионной пары $[\text{MMiM}^+][\text{BF}_4^-]$ по результатам оптимизации в вакууме.

Таблица 1. Эффективные заряды катиона $[\text{MMiM}^+]$ и аниона $[\text{BF}_4^-]$ по результатам квантово-химических расчетов QТАИМ в изолированном состоянии и в составе ионных пар

Частица	$[\text{MMiM}^+]$		$[\text{BF}_4^-]$	
	B3LYP/ 6-31G	M062X/ aug-cc-PVDZ	B3LYP/ 6-31G	M062X/ aug-cc-PVDZ
Катион	1.0011	1.0020	—	—
Анион	—	—	-0.9987	-0.9981
ИП I	0.9635	0.9840	-0.9835	-0.9840
ИП II	0.9678	0.9811	-0.9675	-0.9811

Таким образом, в настоящей работе квантово-химическими расчетами обоснована правильность использования молей силовых полей для МДМ моделирования, в которых используются нецелочисленные (меньше единицы) заряды на катионе и анионе ИЖ.

[1] Chaban Vytaly V. A new force field model for the simulation of transport properties of imidazolium-based ionic liquids / Vytaly V. Chaban, Iuliia V. Voroshylova, Oleg N. Kalugin // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 13, No. 17. – P. 7910-7920.

[2] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, 1990.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СОЛЬВАТОХРОМИИ π -СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

Харитонова Ю.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
maracaibo.13@gmail.com

Современное состояние вычислительной техники и квантовой химии позволяет адекватно описать различные физико-химические явления. Среди них значительную привлекательность представляют собой спектроскопические исследования. Структурное разнообразие доступных красителей позволяет плавно регулировать цветовую гамму, что в свою очередь, может иметь множество практических применений. В частности, получаемые расчетным путем данные о сольватохромных сдвигах в спектрах поглощения молекул при переходе из одной среды в другую, дает информацию о силе и природе межмолекулярных взаимодействий, что в свою очередь позволит оптимизировать применение сольватохромных зондов для анализа различных сред.

Следует отметить, что квантовохимических расчетных данных по сольватохромии органических π -сопряженных систем не так много в современной научной литературе. Это связано с тем, что в последнюю декаду произошел значительный сдвиг от полуэмпирических к *ab initio* расчетам. Однако неэмпирические расчеты спектральных сдвигов требуют с одной стороны применения развитых базисов, включающих широкий набор диффузных и поляризационных функций, а с другой стороны – необходим должный учет электронной корреляции. Применение таких методик к органическим красителям, содержащим десятки тяжелых атомов, требует слишком больших компьютерных ресурсов. Следует отметить также, что описание эффектов среды в рамках поляризационно-континуальной модели (PCM) в расширенных базисах наталкивается на проблему «проникновения зарядов в диэлектрический континуум», что может привести к расхождению итерационной процедуры самосогласования реактивного поля.

На таком фоне нам представляется перспективным возврат к полуэмпирическим методам расчета. Имеющийся доступный набор хорошо калиброванных методов (AM1, PM3, RM1, ZINDO) совместно с различными вариантами PCM реализованы во множестве программных пакетов – ORCA, Gaussian, GAMESS.

В настоящей работе проведены тестовые расчеты сольватохромных сдвигов ряда сопряженных углеводородов. Обсуждены различные варианты полуэмпирических схем расчета. Исследованы особенности разных континуальных подходов к описанию растворителей. Для некоторых систем (азулен, калицен) проведено сопоставление результатов неэмпирических и полуэмпирических расчетов. Полученные расчетные величины сопоставлены с доступными экспериментальными данными.

ВПЛИВ ДОБАВОК БУТАНОЛУ-1 НА ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ ІНДИКАТОРА Н-ДЕЦИЛФЛУОРЕСЦЕЇНУ В МІЦЕЛЯРНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАМОНІЙ БРОМІДУ

Харченко А. Ю., Камнева Н. М.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

buka_nana@ukr.net

Спирти з середньою довжиною вуглеводневого ланцюга часто використовують як ко-ПАР (поверхнево-активні речовини) в мікроемульсіях. Для визначення механізму дії ко-ПАР в ультрамікрогетерогенних системах необхідно знати, як змінюються фізико-хімічні властивості міцел при внесенні в міцелярне середовище спиртів [1]. Зокрема активно досліджуються явища сольобілізації спиртів (пентанолу, бутанолу) міцелами ПАР [2]. Важливими є такі параметри, як коефіцієнт розподілу спирту між об'ємною (водною) фазою та псевдофазою (міцелярною фазою), зміни електростатичного поверхневого потенціалу міцел та ККМ при додаванні ко-ПАР. Таким чином, актуальним є вивчення впливу добавок ко-ПАР на властивості міцел.

В роботі спектрофотометричним методом вивчаються процеси сольобілізації бутанолу-1 (n-BuOH) міцелами поверхнево-активної речовини цетилтриметиламоній броміду (СТАВ). В ролі молекулярного зонду, тобто сполуки, за допомогою якої можна вивчати процеси в міцелах, використали індикатор н-децилфлуоресцеїн (DF). Репортерні властивості зонду забезпечуються кислотно-основною рівновагою між протонованою HR та аніонною R- формами індикатора (рис. 1). В ході експерименту вивчали властивості (оптичне поглинання та кислотність об'ємної фази) систем з різним вмістом бутанолу-1 (0.4 М та 0.8 М) та порівнювали їх з відповідними властивостями систем без добавок спирту. Розчини різних кислотно-основних форм барвника готували шляхом варіювання рН. Концентрації СТАВ (0.025 М) та DF були постійними для всіх систем, при цьому барвник повністю зв'язувався міцелами ПАР. Іонна сила підтримувалася постійною ($I = 0.05$ М) за допомогою фонового електроліту броміду натрію. На рис. 1. представлені спектри поглинання різних форм н-децилфлуоресцеїну у системах з концентрацією n-BuOH 0.4 М.

За отриманими даними розраховали «уявні» константи дисоціації барвника при різному вмісті бутанолу-1 в міцелярній системі. Встановлено, що в міцелярному середовищі СТАВ показник константи дисоціації барвника DF підвищується від $pK_a^a = 5.08 \pm 0.04$ при відсутності n-BuOH до $pK_a^a = 5.18 \pm 0.03$ при концентрації спирту 0.4 М і до $pK_a^a = 5.62 \pm 0.04$ при концентрації 0.8 М. Отже, з підвищенням вмісту спирту константа дисоціації індикатора зменшується. Пояснити отриману залежність можна за допомогою формул (1) і (2):

$$pK_a^a = pK_a^i - \frac{\psi \cdot F}{2.302 \cdot R \cdot T} \quad (1),$$

де K_a^i — внутрішня константа дисоціації, ψ — електричний потенціал поверхні міцели в області локалізації молекули індикатора;

$$pK_a^i = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} \quad (2),$$

де γ_R і γ_{HR} — коефіцієнти активності переносу відповідних частинок з води в міцелярну фазу, K_a^w — константа дисоціації барвника у водній фазі [3].

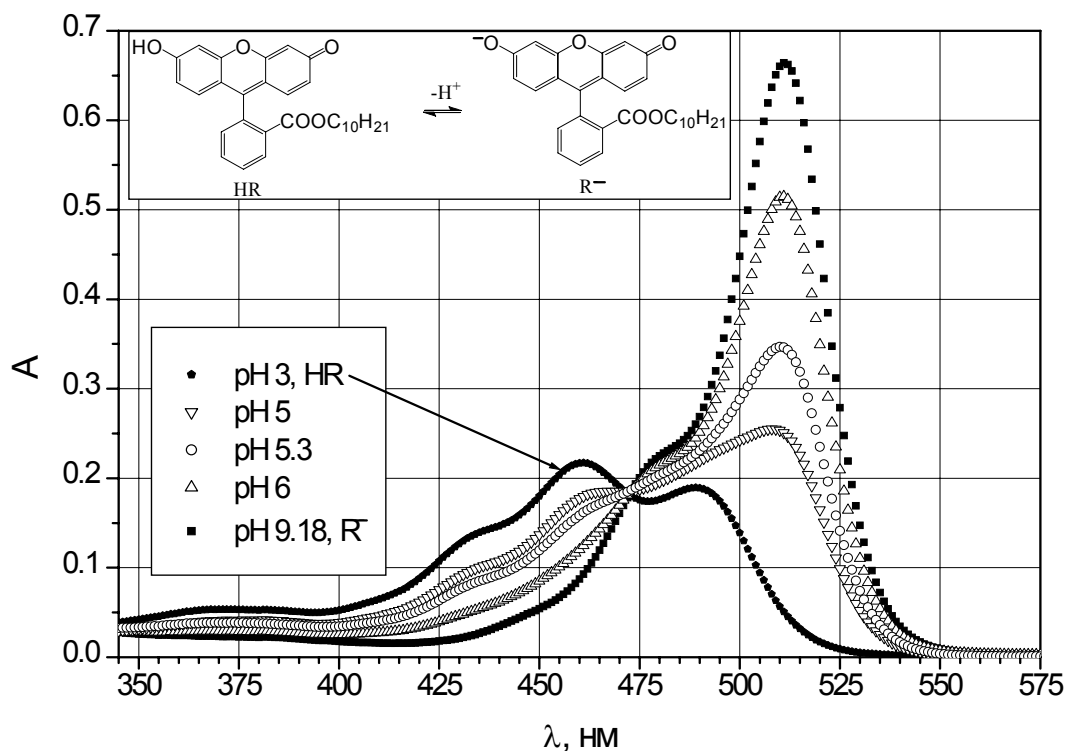


Рис. 1. Спектри поглинання різних кислотно-основних форм DF в 0.025 М розчині СТАВ при $I = 0.05$ М (NaBr), вміст *n*-BuOH становить 0.4 М; вказані значення рН робочих розчинів, спектри яких вимірювалися.

За формулою (1) з підвищенням вмісту спирту значення pK_a^i індикатора може підвищуватися внаслідок того, що або зменшується густина поверхневого заряду i , відповідно, електричний потенціал ψ , або збільшується pK_a^i (зміна $\frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}}$), або ж обидва ефекти проявляються одночасно.

[1] J. Kibblewhite, C.J. Drummond, F. Grieser, T.W. Healy // J. Phys. Chem. — 1987. — N 91. — P. 4658-4660.

[2] R. Bury, C. Treiner, J. Chevalet, A. Makayssi // Analytica Chimica Acta — 1991. — N 251. — P. 69–77.

[3] Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: изд. ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. 326 с.

МНОЖИННІСТЬ ТА ОСЦИЛЯЦІЇ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ З ОДНИМ ЕЛЕКТРОАКТИВНИМ КОМПОНЕНТОМ НА ОКИСНО- ВІДНОВНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

Хованець Н. В., Нечипорук В. В., Юзькова В. Д.

Чернівецький національний університет

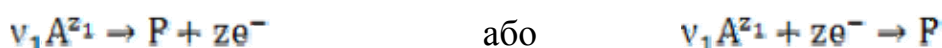
vvn777@rambler.ru

Системи з хімічними і електрохімічними перетвореннями володіють значними потенціальними можливостями для формування часових та просторових дисипативних структур.

Це зумовлено наступним: хімічні і електрохімічні реакції протікають, як правило, в нелінійній області залежності термодинамічних потоків від сил (область лінійності досить вузька і досліджується біля рівноважного стану); кінетика елементарних реакцій може змінюватися в широких межах під дією різних факторів (каталізаторів, теплових ефектів, зміни потенціалу електрода при електрохімічних перетвореннях тощо); елементарні стадії процесу можуть бути легко зв'язані і мати один або більше спільних компонентів в стехіометричних рівняннях.

У той же час виникнення нестійкості стаціонарних станів може бути зумовлено такими фізико-хімічними процесами, як електроадсорбція та зміна структури подвійного електричного шару.

Розглядається одномірна (два паралельних плоских електрода), ізотермічна електрохімічна система з одним електроактивним компонентом, на робочому електроді якої здійснюється електрохімічне окиснення (або відновлення) речовини згідно схеми:



Зважаючи на вимушену конвекцію, при математичному описанні системи електроліт розбивався на об'єм розчину, нерухомий дифузійний шар постійної товщини та подвійний електричний шар (ПЕШ), який поділяється на дифузну та щільну частини.

При цьому, побудовано математичну модель [1], що описує процеси в простій редокс-системі з врахуванням електроадсорбції і будови ПЕШ. З допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показано, що електроадсорбція та вплив властивостей ПЕШ на кінетику електродних реакцій зумовлює монотонну та коливну нестійкість в електрохімічних системах з окисненням катіонів чи відновленням аніонів.

Доведено, що поведінка системи у вигляді множинності стаціонарних станів та осциляцій, яка зумовлена впливом ПЕШ на електрохімічну кінетику,

притаманна лише системам з електроокисненням катіонів та електровідновленням аніонів. При цьому осциляції виникають тільки в режимі постійної різниці потенціалів, а монотонна нестійкість і гістерезис – як у гальваностатичному режимі, так і в режимі постійної різниці потенціалів. При зникненні дифузної частини ПЕШ у системі реалізуються стійкі стаціонарні стани.

[1] Хованець Н.В., Ткачук М.М., Нечипорук В.В. Множинність стаціонарних станів та осциляції в електрохімічних системах з одним електроактивним компонентом на окисно-відновних електродах. // УХЖ. 2012. Т. 78, №9-10. с. 46-51.

ЗОНДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТОВ СТАНДАРТНЫМ БЕТАИНОВЫМ ИНДИКАТОРОМ

Хулан В. В., Христенко И. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
lerka_31@mail.ru

Качество сорбентов, катализаторов и других твердых материалов в значительной степени определяется их поверхностными свойствами, исследование которых представляет не только научный, но и практический интерес. Информация о топографии, полярности и кислотно-основных свойствах поверхности позволяет более эффективно использовать подобные материалы.

Простым и надежным способом изучения полярности и кислотно-основных свойств поверхности сорбентов – зондирование сольватохромными индикаторами.

Методом спектроскопии диффузного отражения изучено состояние стандартного бетаинового индикатора (2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенил-пиридиний-1)феноксид) на поверхности сорбентов, полученных золь-гель синтезом (материалы 1-3) и методом химической прививки групп на поверхность мезопористого силикагеля (материалы 4-6).

Стандартный бетаиновый индикатор наносили на поверхность исследуемых материалов, выдерживая точную навеску в этанольном растворе индикатора (с концентрацией $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) в течение суток. Растворитель удаляли испарением при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ до сухого взвешенного состояния. Примеры полученных спектров поглощения приведены на рис. 1.

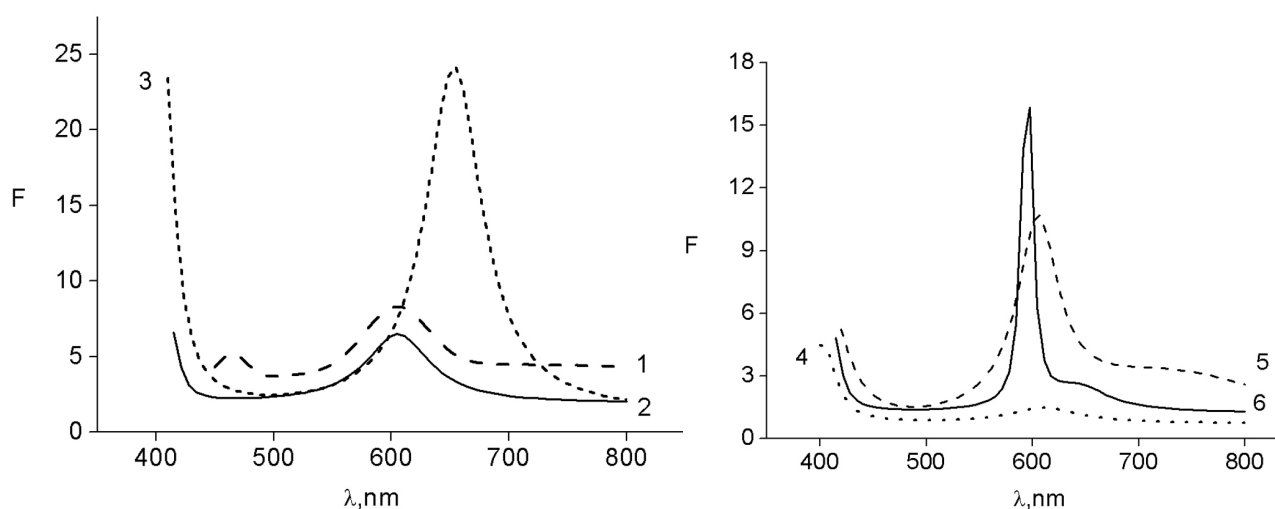


Рис. 1. Спектры поглощения исследованных материалов с адсорбированным стандартным бетаиновым индикатором (а: ксерогели, полученные золь-гель синтезом; б: силикагели с химически привитыми группами).

Зондирование поверхности исследованных материалов стандартным бетаиновым индикатором показало существование в приповерхностном слое областей, различающихся кислотностью. При невысоких концентрациях

нанесения индикатора ($0.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) на поверхность наблюдали обесцвечивание индикатора (протонированная форма индикатора не поглощает в видимой области спектра), что обусловлено наличием силанольных поверхностных групп. При повышении концентрации сорбции фиксируем поглощение в видимой области спектра, что связано с присутствием на поверхности молекулярной формы индикатора и, как следствие, участков с меньшей кислотностью. Таким образом, чувствительный к микроокружению стандартный бетаиновый индикатор при малых концентрациях адсорбируется на кислотных участках, а заполнение участков с меньшей кислотностью происходит во вторую очередь. Сравнивая состояние индикатора на поверхности близких по свойствам материалов, можно заключить, что повышение объемной доли диметилдиметоксисилана при синтезе материалов (1 – 3: от 0 до 50%) приводит к проявлению основных свойств ксерогелей. Повышение концентрации привитых метильных групп на поверхность силикагеля (материалы 4 – 6) также способствует проявлению основных свойств, что сопровождается появлением полосы поглощения молекулярной формы бетаинового индикатора.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ГОРЕНИЯ С ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ СТРТ

Шароватова Т. В., Нестерова Е. Ю.

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара

sharovatova91@mail.ru

Смесевое твердое ракетное топливо (СТРТ) – это один из наиболее используемых видов горючего для аэрокосмических аппаратов, представляющее собой многокомпонентную гетерогенную высоконаполненную взрывчатую систему, состоящую из окислителя, связующего-горючего и специальных добавок (энергетических, технологических и эксплуатационных), которая получается путем механического смешения компонентов с последующим превращением в моноблок, способный к закономерному горению. В качестве связующих всех компонентов применяются олигомерные, т.н. «жидкие» каучуки. Одновременно они являются и горючим.

Твердое топливо, приготовленное с использованием олигомерных каучуков, не разрушается при резких изменениях температуры, вибрации и нагрузках. Широкое применение нашли олигомерные каучуки с концевыми и/или боковыми карбоксильными группами.

Наряду с достаточно высокой химической стойкостью, каучуки характеризуются превосходными деформационными свойствами, однако имеют низкую твердость, термостойкость и невысокую адгезию. Введение эпоксидного компонента в каучук приводит к улучшению динамической выносливости, физико-механических и эксплуатационных свойств резин. Высокомодульные композиции получают на основе карбоксилатных каучуков, отвержденных эпоксидной смолой.

В качестве регуляторов скорости горения смесевое ракетное твердое топливо (СТРТ) наиболее широко используются жидкие производные ферроцена, которые хорошо смешиваются с горюче-связующим, имеют высокую каталитическую активность. Однако, выделение из СТРТ легколетучих жидких производных ферроцена (экссудация) приводит к изменению физико-химических свойств системы, ухудшению баллистических показателей топлива и др.

Данная работа посвящена разработке новых катализаторов скорости горения СТРТ с пластифицирующими свойствами на основе модифицированного касторового масла и производных ферроцена и изучению их физико-химических свойств.

Нами разработана методика получения катализатора скорости горения твердых ракетных топлив со свойствами пластификатора на основе продукта глицеролиза касторового масла и ферроценкарбоновой кислоты (КММ). С помощью метода ДСК показана высокая пластифицирующая способность КММ; установлено, что при введении его в каучук марки СКН-10 КТР температура стеклования каучука претерпевает существенный сдвиг в область

низких температур. Изучена кинетика реакции отверждения в системе карбоксилатный каучук СКН 10-КТР-эпоксидная смола ЭД-20 и показано, что реакция является бимолекулярной, процесс подчиняется кинетическому уравнению реакции второго порядка и имеет преимущественно первый порядок по каждому реагенту. Найдено, что константа скорости реакции имеет максимальное значение при соотношении каучук : эпоксидная смола 1:2. Показано, что КММ в качестве пластифицирующей добавки в системе каучук СКН 10-КТР-эпоксидная смола ЭД-20 оказывает наибольшее влияние на реакционную способность каучука и практически не влияет на скорость раскрытия эпоксидных групп. Более подробно изучена кинетика реакции отверждения в системе СКН 10-КТР – ЭД-20 при соотношении 1:2 при различных температурах(70, 80, 90, 100, 110). Графические зависимости предоставлены на рис. 1,2.

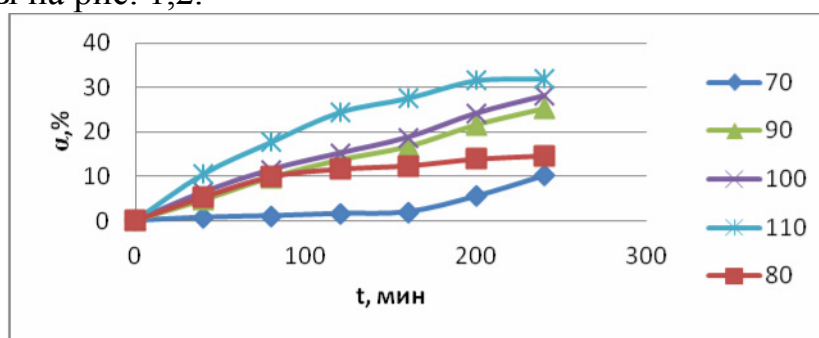


Рис. 1. Зависимость степени превращения эпоксидных групп от времени при различных температурах

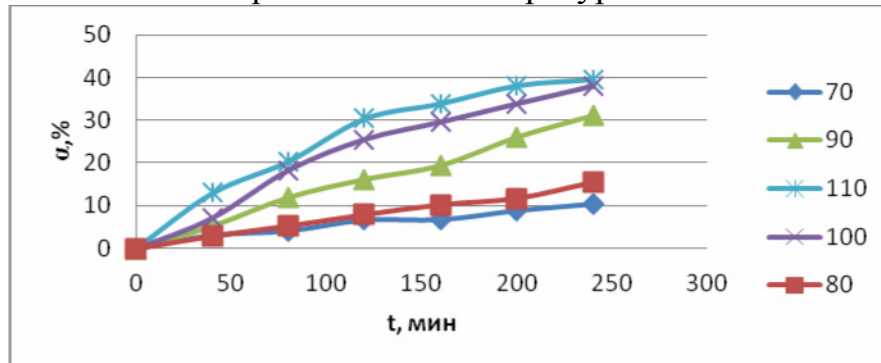


Рис. 2. Зависимость степени превращения карбоксильных групп от времени при различных температурах

Обсуждаются кинетические закономерности процесса структурирования системы СКН 10-КТР – ЭД-20 в зависимости от соотношения компонентов и температуры, рассматривается влияние пластификаторов на кинетику отверждения.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ LiBOB И LiBF₄ В СМЕСИ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА С 1,2-ДИМЕТОКСИЭТАНОМ (50:50)

Шерстюк Ю. С., Черножук Т. В., Калугин О. Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

password-julia@mail.ru

В настоящее время широкое применение находят химические источники тока (ХИТ) на основе растворов литиевых солей в апротонных диполярных растворителях и их смесях [1]. В качестве смесей, которые нашли особенно широкое применение, используются смеси с циклическими карбонатами. Одним из таких карбонатов является пропиленкарбонат (ПК), обладающий рядом уникальных свойств (высокая диэлектрическая проницаемость, электрохимическая устойчивость и широкий интервал жидкого состояния). Чаще всего в смеси наряду с ПК используется 1,2-диметоксиэтан (1,2-ДМЭ), обладающий низкой вязкостью по сравнению с ПК.

Целью настоящей работы было установление закономерностей влияния температуры и свойств электролита на электропроводность и ассоциацию в разбавленных растворах (бис)оксалатобората лития (LiBOB) и тетрафторобората лития (LiBF₄) в смеси ПК с 1,2-ДМЭ в соотношении 50:50.

В работе по результатам кондуктометрических исследований разбавленных растворов LiBOB (5–55°C) и LiBF₄ (25–75°C) в смеси ПК + 1,2-ДМЭ (50:50) в интервале концентраций от $2 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ по уравнению Ли-Уитона с помощью программного пакета LOPT рассчитаны предельные молярные электрические проводимости (Λ_0) и константы ассоциации (K_A) LiBF₄ и LiBOB в смеси ПК + 1,2-ДМЭ (50:50).

Табл. 1. Результаты оптимизации LiBOB и LiBF₄ в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (50:50)

$t, ^\circ\text{C}$	$\Lambda_0, \text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$		$K_A, \text{дм}^3/\text{моль}$	
	LiBOB	LiBF ₄	LiBOB	LiBF ₄
5	32.7 ± 0.2	–	8 ± 3	–
15	39.2 ± 0.3	–	12 ± 4	–
25	46.0 ± 0.3	57.4 ± 0.3	9 ± 3	0 ± 2
35	52.9 ± 0.3	66.1 ± 0.3	6 ± 3	1 ± 3
45	60.8 ± 0.3	76.3 ± 0.4	8 ± 3	8 ± 3
55	68.5 ± 0.4	87.2 ± 0.4	6 ± 3	18 ± 3
65	–	96.2 ± 0.4	–	14 ± 4
75	–	108.8 ± 0.5	–	32 ± 4

Установлено, что в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (50:50) значения констант ассоциации для LiBF₄ и LiBOB невелики. Температурная зависимость для LiBOB и LiBF₄ в смеси ПК+1,2-ДМЭ различные (для LiBOB значения K_A практически не изменяются), что, по-видимому, связано с различной

ассоциацией анионов смесью, учитывая, что ион лития хорошо сольватируется пропиленкарбонатом.

С использованием лит. данных по предельным ионным проводимостям Li^+ [2] и по определённым в работе суммарным значениям λ_0 LiBF_4 LiBOB (табл. 1), были рассчитаны предельные ионные проводимости анионов BF_4^- и BOB^- в исследованном растворителе. Зависимость Писаржевского-Вальдена ($\lambda_0^i \eta_0$) для исследуемых ионов представлена на рис. 1.

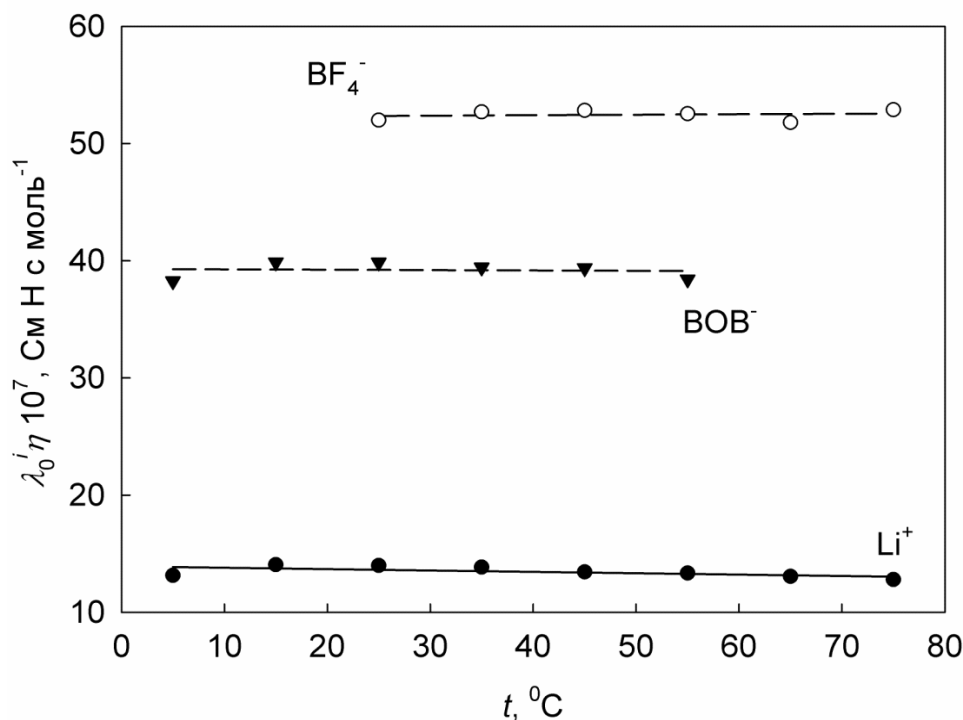


Рис. 1. Температурная зависимость произведения Писаржевского-Вальдена ионов ($\lambda_0^i \eta_0$) в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (50:50)

Как видно рис. 1, что эффективные размеры ионов Li^+ , BF_4^- и BOB^- в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (50:50) остаются неизменными во всем исследованном интервале температур, а, следовательно, произведение Писаржевского-Вальдена определяется исключительно вязкостью растворителя, а не эффектами пересольватации.

Исследуемые растворы имеют достаточно высокие значения предельных молярных электрических проводимостей и невысокие значения констант ассоциации, что является определяющим условием для рекомендации к использованию растворов тетрафторобората и (бис)оксалатобората лития в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (50:50) для электрохимического применения.

[1] Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // Chem. Rev. - 2004. - Vol.104. - P.4303-4417.

[2] Черножук Т.В. Электропроводность и ионная ассоциация Bu_4NClO_4 и Bu_4NBPh_4 в гамма-бутиролактоне и смеси пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном 50/50 / Т.В, Черножук, В.Ю. Дубовицкая, О.Н. Калугин // Вісник Харк. нац. ун-ту. - 2010. - № 895, Серія Хімія, вип. 18(41). - с.148-153.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Gayday A. V.	204	Бунина З. Ю.	92, 225
Levandovskiy I. A.	204	Бурлака М. М.	94
Padalko I. I.	269	Буряченко С. В.	94, 129
Panteleimonov A. V.	269	Бутузова Л. Ф.	52, 111
Sahno J. O.	204	Быкова О. С.	220
Sharaev K. O.	204	Вакалюк А. В.	27
Solovyun A. A.	204	Варченко В. В.	101
Tkachenko O. S.	269	Ващенко В. В.	58
Ushkalov E. V.	269	Ведь М. В.	29, 31
Абраменко В. Л.	36	Вербицкая А. В.	96
Авдієнко Т. М.	108	Витт Ю. И.	98
Алемасова А. С.	115, 149	Вітушкіна С. В.	21
Ананьева Д. Ю.	17	Вовк М. В.	19, 62, 102
Аніщенко А. О.	164, 180	Вовчинский И. С.	227
Антончик В. В.	113	Воловенко Ю. М.	185
Бабак Н. Л.	157	Волосюк В. В.	164
Бабічук І. В.	19	Воробей В. М.	166
Базель Я. Р.	104, 107	Воронов С. А.	162, 175
Базиляк Л. І.	34	Вьюнник И. Н.	66
Балюта І. В.	21	Гаголкіна З. О.	229
Бардак В. І.	86	Гайдай О. В.	178
Барсова З. В.	37	Галатенко Н. А.	190
Барчій І. Є.	24	Гапон Ю. К.	29
Батрак А. С.	88	Гелла И. М.	157
Баумер В. Н.	58	Герасименко М. В.	167
Баштинский С. А.	90	Герасимова В. В.	31
Безуглая Т. Н.	27	Герда В. І.	145
Беликов К. Н.	96, 101	Герцик О. М.	271
Березюк Н. П.	22	Гетьман Е. И.	75
Белова О. О.	153	Гіль А. А.	33
Бібен В. М.	24	Гладир І. І.	190
Блуденко А. В.	222	Глібов Є. К.	168
Бойчишин Л. М.	271	Гололобов А. А.	129
Бондарев Н. В.	250	Гомеля Н. Д.	123
Бондаренко Н. О.	159	Гомза Ю. В.	170
Бордюг А. И.	224	Горак Ю. І.	197
Бородин О. О.	160	Горобец М. И.	231
Брицун В. М.	187	Горобец Н. Ю.	212
Бубен Р. Г.	162	Гребенюк І. В.	172
Бугаевский А. А.	129	Гринда Ю. М.	34
Бугай А. Н.	115	Грицаенко С. В.	94, 129, 143
Будішевська О. Г.	162, 175	Грищенко Г. О.	174
Букет О. І.	222	Грищенко Л. Н.	27
Булах С. В.	33	Гросул А. А.	233
Булгакова А. В.	26	Гуменюк А. И.	214

Гуріна Г. І.	172	Зубеня Н. В.	107
Гуртовой Д. В.	17	Зюбанова С. І.	29
Гусяк Н.	235	Зябка Н. А.	195
Давыдова Р. Н.	99	Ильяшенко Р. Ю.	160
Дегтярёва М. Н.	101	Іванов П. В.	180
Демчак И. В.	207	Казіміров В. П.	48
Демчина О. І.	237	Калиненко О. С.	88, 98
Демчук З. І.	175	Калугин О. Н.	227, 248, 285, 296
Денисова А. Ю.	224	Камнева Н. Н.	220
Джура Г. С.	239	Камнева Н. М.	288
Дилюк В. Е.	27	Караманиц Л. Н.	38
Дідух І. Р.	147	Каратеев А. М.	172
Дога П. Г.	35	Карп'як В. В.	170
Доровской А. В.	136	Карпов Е. Н.	208
Дорошенко А. О.	160, 252	Кац А. А.	108
Доценко В. В.	210	Кеда Т. Є.	86
Дрозд А. В.	88, 98, 119	Кийко С. М.	260
Дубина М. С.	177	Кириченко А. В.	252
Дяченко В. Д.	208	Киця А. Р.	34
Егоров Р. Б.	143	Клепко В. В.	229
Ельцов С. В.	256, 277	Клименко Ю. В.	110
Ефимов П. В.	239	Книга А. Е.	143
Жарский Н. И.	36	Кобаса І.	235, 268
Жигадло Є. Ю.	178	Коваленко В. В.	111
Жолоб О. А.	102	Коверга В. А.	248
Жолобка О. Ю.	175	Козак Н. В.	229
Жуковина А. В.	94, 129, 143	Козачкова О. М.	42
Жумагелдиев Д. Д.	37	Козырев А. В.	250
Журавель А. В.	240	Колісник К. В.	159
Журба К. С.	104	Колодезный Д. Ю.	252
Загорулько О. С.	242	Колос Н. Н.	195
Загревский П. М.	105	Колосов М. А.	213
Задерко А. Н.	27	Компанець М. О.	174
Заіченко О. С.	193	Кондрев В. С.	113
Зайцев В. М.	145	Кононевич Ю. Н.	181
Замигайло Л. Л.	200	Корень Я. М.	254
Запорожец И. А.	244	Кормош Ж. О.	104, 107, 134
Запорожець О. А.	86, 151	Корнус И. В.	94, 129, 143
Захаров А. Б.	246	Корольчук С. І.	107
Зборовский Ю. Л.	102	Коротина Д. В.	115
Зборовський Ю. Л.	19, 62	Костів І. С.	182
Звягин Е. Н.	179	Коструба А. М.	273
Зиолковский Д. В.	139	Кочанова Ю. В.	184
Зінько Л. С.	151	Красносельский С. С.	40
Зубатюк Т. А.	276	Кривич О. Л.	117

Кривоколыско С. Г.	210	Маршалок О. І.	182
Круглицька В. Я.	60	Матвиенко В. Г.	283
Кудіна О. О.	162	Матвійчук О. Ю.	134
Кулешова О. О.	185	Матійчук В. С.	197
Кулик А. В.	143	Маханькова В. Г.	50
Куликов А. Ю.	90	Медведевських Ю. Г.	34
Кулык О. Г.	213	Мельник В. В.	94, 129, 143
Курмач М. М.	187	Мигрин Д. С.	260
Курпіль Б. Б.	167	Мироняк М. О.	108
Курпіль Б. Б.	177	Мироняк М. О.	130
Куценко І. П.	42	Мирошниченко Ю. С.	121, 123
Кушмирук А. И.	121	Мислін М. В.	70
Лагута А. Н.	256	Михальченко Є. К.	188
Левандовский В. Ю.	202	Михальчук В. М.	17
Левандовський І. А.	178	Мізюк В. Л.	170
Левіч С. В.	188	Мілашюс В. Е.	46
Леонова Н. А.	88, 119	Мітіна Н. Є.	193
Лещев С. М.	99, 113, 141	Мітленко О. Г.	178
Линник Д. С.	258	Міхралієва А. А.	262
Линник Р. П.	86, 151	Мішура А. М.	159
Линючев А. Г.	121, 123	Міщенчук В. В.	264
Линючева О. В.	121, 123	Могилевский В. Н.	143
Липсон В. В.	157, 199, 200	Моисеев А. А.	136
Литвин В. А.	44	Морозова А. Д.	192
Литвин Р. З.	197	Москвіна В. С.	168
Лінючева О. В.	222	Музафаров А. М.	181
Лобенко С. А.	125	Муленко Д. В.	138
Лобко Є. В.	229	Муравьева Е. А.	192
Лозинська Л. В.	127	Муратов О. С.	48
Лонгус К. С.	94, 129	Мурашевич Б. В.	214
Лонгус Н. И.	94	Мусаєва М. В.	125
Луговой К. С.	115	Набока И. Е.	94
Лукашова М. С.	96	Нагорна О. В.	50
Луценко Н. В.	130	Нагорний О. В.	222
Лясковська М. Р.	70	Назаренко Н. В.	195
Ляшенко В. В.	132	Наливкина А. О.	52
М'ягкота О. С.	193	Неїло А. Б.	266
Майба М. В.	31	Нестерова Е. Ю.	294
Макеєва Л. В.	190	Нестеренко Г. М.	229
Маковский Р. В.	111	Нестерова О. Ю.	174, 217
Малаховська-Росоха Т. О.	24	Нечипорук В. В.	290
Малько А. В.	133	Нещадин А. О.	197
Мареха Б. А.	248, 285	Никитина А. Д.	139
Марінцова Н. Г.	273	Новіков В. П.	273
Маршалок Г. О.	182	Обушак М. Д.	197

Овчаренко О. О.	73	Рассолова Л. О.	60
Огар М. О.	273	Ренкевич А. Ю.	90
Одноволова А. М.	54	Репіч Г. Г.	62
Одосій Л.	268	Решетняк Е. А.	105
Омельчук А. О.	55	Роганова Е. А.	279
Онищук А. В.	141	Родіонов В. М.	159
Орисик В. В.	19, 62	Рожнова Р. А.	190
Орисик С. І.	19, 62	Роїк О. С.	48
Орлов В. Д.	213	Ромака Л. П.	64
Орысык В. В.	102	Романів І. М.	64
Орысык С. И.	102	Романов С. А.	276
Островская В. М.	105	Романовська Н. І.	145
Павловская Т. Л.	199	Рощина Е. В.	277
Павлюк В. В.	46	Рублева Л. И.	202, 215
Панасенко И. А.	143	Рубцов В. И.	92, 225
Папонов Б. В.	143	Рыбалко С. В.	94
Пасечник Л. В.	75	Рябко В. О.	29
Пастушкина И. О.	105	Сабов В. І.	24
Пасько Д. А.	143	Сабов М. Ю.	24
Пахомова В. М.	83	Саветюк Е. М.	260
Пахомова В. М.	266	Сависько А. Е.	66
Пендюх В. В.	184	Сажников В. А.	181
Переверзева Т. Г.	271	Сараев В. Е.	179
Перепелиця Ю. О.	273	Сахненко М. Д.	29, 31, 73
Петко К. І.	166	Свечкарев Д. А.	212, 252
Петренко І. І.	83	Сеньків Н. П.	271
Петрова О. Н.	200	Силина Я. В.	260
Пехньо В. И.	102	Симонова Т. Н.	125
Пехньо В. І.	19, 42, 62	Сиротчук О. А.	147
Питак Я. Н.	82	Скородумова О. Б.	224
Піткович Х. Є.	197	Смаль Ю. О.	68
Погоренко Ю. В.	55	Сокольський В. Е.	74
Подобна І. О.	153	Софронов Д. С.	26, 54
Полищук А. В.	56	Сошникова А. Ю.	149
Пономаренко О. А.	149	Стамати А. М.	279
Попова И. В.	233	Старко І. Ю.	70
Попович Т. С.	202	Стецишин Ю. Б.	273
Прилипко Ю. С.	38	Стрельцова Е. А.	233
Прокоф'єва Ю. Г.	108	Сумарокова Г. С.	151
Пужанская Е. П.	274	Сунденко А. В.	220
Пузан А. Н.	58	Тайдаков И. В.	40
Пуляев С. А.	94, 143	Тарасюк Т. М.	205
Пушкарева Я. Н.	155	Тарнавська О. В.	73
Пшеничний Р. М.	55	Татарчук Т. Р.	70
Радкевич В. З.	27	Телепня Ю. В.	153

Тимошук О. С.	127	Шарапов В. Ю.	212
Титова Н. П.	110, 117, 132	Шароватова Т. В.	294
	133, 138	Швец Е. Г.	213
Ткач В. І.	108, 130	Шевкопляс В. Н.	52
Ткаченко В. В.	206	Шевченко В. В.	143
Ткаченко О. С.	262	Шевченко В. Н.	105
Ткаченко С. В.	207	Шевченко М.	178
Ткачук М. М.	264	Шерстюк Ю. С.	296
Токарев В. В.	281	Шеховцов С. В.	277
Траховцов Н. Ю.	283	Шилін С. І.	81
Тьортих В. А.	33	Шишкин О. В.	276
Фадеева І. М.	139	Шматкова Н. В.	56
Файдюк Н. В.	74	Шрейбер К. А.	214
Фесенко С. А.	74	Штамбург В. В.	164
Феськов І. А.	208	Штамбург В. В.	180
Филатов Я. І.	285	Штых В. Е.	129
Філеп М. Й.	24	Штых С. В.	129
Фролов К. А.	210	Юзенко Н. А.	82
Хандожинський Б. А.	48	Юзькова В. Д.	290
Ханин В. А.	136	Юнін Є. О.	60
Харитоновна Ю. Н.	287	Юрченко А. В.	83
Харченко А. Ю.	288	Юрченко О. І.	110, 117, 129
Хиля В. П.	168		132, 133, 138
Хиля О. В.	185	Языков Н. А.	215
Хованець Н. В.	290	Яловицова А. І.	217
Ходак К. В.	222	Янатєва Н. С.	184
Холоднюк П. Я.	155	Яновська Е. С.	33
Хоменко О. І.	162	Ятчишин Й. Й.	182
Хорошилов Г. Е.	207		
Христенко І. В.	292		
Хрусталева А. Н.	210		
Хулап В. В.	292		
Царик Н. В.	42		
Цихановская І. В.	37, 224		
Чебанов В. А.	179, 192, 206		
Чебышев К. А.	75		
Чейпеш Т. О.	242		
Чепурной С. А.	215		
Черановский В. О.	281		
Черненко Т. С.	77, 79		
Чернецкая В. В.	274		
Черногор Т. А.	125		
Черножук Т. В.	296		
Чигорін Е. М.	68		
Шамота Т. В.	159		

ЗМІСТ

Програма конференції.....	3
Неорганічна хімія	16
Аналітична хімія.....	85
Органічна хімія	156
Фізична хімія.....	219
Авторський покажчик	298

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

V Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання - 2013"
(ХКЧ'13)

Тези доповідей

22–25 квітня 2013 року

Відповідальні за випуск *Н. О. Леонова, Б. А. Дерека*

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. ??? – ??
