

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

VII Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання – 2015"
(ХКЧ'15)

Тези доповідей

20–22 квітня 2015 року

Харків
2015

Рекомендовано до друку рішенням вченої ради хімічного факультету (протокол № 3 від 17.03.2015).

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

НАУКОВИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

| | |
|-----------------------|--|
| Калугін О. М. | Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., професор |
| 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. прикладної хімії, д.х.н., професор |

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

| | |
|--------------------|--|
| Калугін О. М. | Голова комітету, декан хімічного факультету, к.х.н., професор |
| Дорошенко А. О. | заступник декана з наукової роботи, д.х.н., професор |
| Леонова Н. О. | викладач каф. хімічної метрології |
| Колодєзний Д. Ю. | голова СНТ хімічного факультету |
| Батрак А. С. | голова СНТ кафедри хімічної метрології |
| Бейник Т.Г. | голова СНТ кафедри фізичної хімії |
| Ніколаєвський Д.В. | голова СНТ кафедри органічної хімії |
| Новіков Д.О. | голова СНТ кафедри неорганічної хімії |
| Токарев В.В. | голова СНТ кафедри прикладної хімії |
| Онїжук М.О. | голова СНТ кафедри хімічного матеріалознавства |

Адреса: 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Тези доповідей подаються в авторській редакції.

ISBN978-966-285-204-2

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2015

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ

21 квітня

| | |
|----------------------------|------------------------------------|
| Реєстрація учасників | 8 ⁰⁰ -13 ⁰⁰ |
| Урочисте відкриття | 13 ³⁰ -14 ⁰⁰ |
| Робота в секціях | 14 ³⁰ -19 ⁰⁰ |

22 квітня

| | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| Культурна програма..... | 10 ⁰⁰ -13 ⁰⁰ |
| Робота в секціях | 13 ³⁰ -18 ⁰⁰ |
| Урочисте закриття конференції | 19 ³⁰ -20 ⁰⁰ |

Неорганічна хімія

| | |
|---|----|
| <i>Бондаренко М.О., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С., Баумер В.М., Пузан А.М.</i> Особливості фазоформування у розчинах-розплавах системи $Rb_2O-P_2O_5-TiO_2-NiO$. Кристалічна структура $Rb_2Ni_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ | 15 |
| <i>Бугор Л.Н., Шматкова Н.В.</i> Новые комплексные соединения Sn(IV) с дигидразонами ароматических альдегидов | 16 |
| <i>Вакслер Е.А., Софронов Д.С.</i> Электрохимическое получение пленок ZnSe из щелочных растворов | 18 |
| <i>Ващенко О.В., Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д.</i> Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей координаційних сполук ураніл-йону з похідними 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолів | 20 |
| <i>Гайдай Я.М., Шовкова Г.В., Трунова О.К.</i> Гетероарометалічні комплекси 3-d та 4-f металів з етилендіаміндіантарною кислотою..... | 21 |
| <i>Левіцький В. О., Гембара М. В., Бабіжецький В. С., М'якуш О. Р., Котур Б. Я.</i> Нова метастабільна сполука $SeCr_{1-x}$ ($x \sim 0,89$) | 23 |
| <i>Довбій Я.М., Черній В.Я., Третьякова І.М., Волков С.В.</i> Похідні дегідрацетової кислоти, як ліганди для синтезу нових координаційних сполук, що містять у своєму складі два хромофори..... | 25 |
| <i>Захарченко Б.В., Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д.</i> Координаційні сполуки паладію (II) на основі 3,5-дизаміщених-1,2,4-триазоловмісних лігандів..... | 27 |
| <i>Karaush N. N., Baryshnikov G. V., Minaev V. F.</i> DFT and QTAIM study of the transition metal complexes with tetraoxa[8]circulene based ligand | 29 |
| <i>Качалова А.С., Калашиников Ю.В., Калашиникова А.Н., Николенко Н.В.</i> Влияние механической активации ильменита малышевского месторождения на скорость его сульфатизации..... | 31 |
| <i>Круглицька В.Я., Осмаков О.Г., Федорович С.Р.</i> Вплив наповнювача на термостабільність поліорганосилоксанових покриттів..... | 33 |
| <i>Лазарева Я.И., Вьюнник И.Н., Панченко В.Г.</i> Диффузия однозарядных ионов и микроскопические характеристики длины, времени и скорости их переноса в водных растворах | 35 |
| <i>Левченко Н.О., Воронов Г.К.</i> Дослідження властивостей вакуумщільних склокристалічних припоїв для нержавіючої сталі..... | 37 |
| <i>Лівіцька О.В., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С.</i> Нітратні та хлоридні розплави як середовище для синтезу подвійних фосфатів титану..... | 38 |

| | |
|---|----|
| <u>Лівіцька О.В., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С.</u> Взаємодія у розчин-розплавах систем $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-MnO$ (МШ – Al, Bi; МП – Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn) | 40 |
| <u>Мирошникова К.О., Миронюк А.В.</u> Теплоизоляционные свойства композиций на основе лёгких наполнителей | 42 |
| <u>Мищенко А.М., Трунова О.К., Бережницька О.С.</u> Дослідження змішанолігандного комплексу Nd(III) з алілацетоацетатом та ацетилацетоном у розчині | 44 |
| <u>Нарожная В.В., Шматкова Н.В.</u> Синтез, особенности строения и термолиза комплексов $[Ge(L \cdot H)(L)][FeCl_4]$, где H_2L - пиридиноилгидразоны 2-гидроксиарилальдегидов | 46 |
| <u>Шальгина О.В., Одинцова А.П., Гаврилина Л.А.</u> Влияние кристаллизации молибдатов кальция и бария на цветовые характеристики стеклоэмалей | 47 |
| <u>Одноволова А.М., Софронов Д.С., Десенко С.М., Брылева Е.Ю.</u> Получение и сорбционные свойства оксидов железа..... | 49 |
| <u>Палаш А.К., Кузнецова Т.О., Евлаш В.В., Панченко В.Г., Калугин О.Н.</u> Взаимодействие гидроколлоидов различной природы с аскорбиновой кислотой..... | 50 |
| <u>Панасенко М.А., Семченко Г.Д., Старолат Е.Е.</u> Карбидкремниевая футеровка для плавки цветных металлов из неформованных SiC огнеупоров | 52 |
| <u>Пирожок О.В., Афанасенко Э.В., Чебаненко Е.А.</u> Строение и физико-химическая характеристика координационных соединений германия (IV) с некоторыми диаминокарбонowymi комплексонами | 54 |
| <u>Похилко А.В., Банников Л.П.</u> Оценка активности поглотительного раствора мышьяково-содовой сероочистки при изменении окислительно-восстановительного потенциала..... | 55 |
| <u>Пустовар О.В., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Сабов М.Ю.</u> Взаємодія у системі Pb-S-Te | 57 |
| <u>Созанський М.А., Шаповал П.Й., Ятчишин Й.Й.</u> Контроль процесу осадження лівок ZnS з водного розчину тринатрій цитрату методом інверсійної вольтамперометрії | 58 |
| <u>Флейшер Г.Ю., Булах О.В.</u> Розробка гідрофобізуючої добавки для цементу сухих будівельних сумішей..... | 60 |
| <u>Флейшер Г.Ю., Неїло А.Б.</u> Дослідження впливу спиртів як модифікаторів властивостей цементів у складі комплексних хімічних добавок..... | 62 |
| <u>Чудак Д.М., Кравченко А.В.</u> Синтез и свойства катион-радикальных солей на основе металлокарболлидов | 64 |

Аналітична хімія

| | |
|---|----|
| <i>Батрак А.С., Леонова Н.А.</i> Спектрофотометрическое определение катионов кобальта, никеля, и меди с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мецеллярной среде с использованием расчетного метода “N-point standard addition method” | 66 |
| <i>Безкровная Е.Ю., Юрченко О.И., Титова Н.П.</i> Атомно-абсорбционное определение меди в нефтепродуктах с использованием ПАВ | 68 |
| <i>Бойченко Д. С., Трохименко О. М.</i> Вплив аніонів деяких мінеральних кислот на швидкість перебігу ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції | 70 |
| <i>Буряк Є.І., Марков В.В.</i> Передбачення здатності молекул до електроспрей-іонізації, виходячи з фізико-хімічних дескрипторів | 72 |
| <i>Варченко В. В., Беликов К. Н., Драпайло А. Б.</i> Электроаналитические характеристики угольно-пастовых электродов, модифицированных п-третбутилкаликс[6]ареном | 74 |
| <i>Володина А. Н., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на аналитический сигнал при атомно-Абсорбционном определении цинка..... | 75 |
| <i>Губецька Т.С., Левчик В.М., Кобилінська Н.Г.</i> Нові адсорбенти для концентрування та хроматографічного визначення нікотину та хіноліну в тютюновому димі | 76 |
| <i>Євтухов В. О., Блажеєвський М. Є.</i> Застосування методу хемілюмінесценції для кількісного визначення домішок купруму у лікарському препараті «Гліцин» | 78 |
| <i>Ковач А. А., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Атомно-абсорбционное определение кадмия многокомпонентных системах с использованием поверхностно-активных веществ | 80 |
| <i>Коневская Э.В., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения железа | 81 |
| <i>Кравченко В. В., Ивкова Т.И., Беликов К.Н.</i> Повышение чувствительности спектрофлуориметрического определения европия в CsI | 82 |
| <i>Лавра В.М., Гнида М.П., Базель Я.Р.</i> Екстракційно-спектрофотометричне визначення додецилсульфату натрію з використанням астразонового діамантового червоного | 84 |
| <i>Лацыба А. Н., Погребняк О. С.</i> Непрямое спектрофотометрическое определение тиоцианата N,N,N',N'-тетраэтилбензидином | 85 |
| <i>Маслова Я.А., Чернышева О.С.</i> Протолитические свойства dl-аланил- dl-метионина в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ | 86 |
| <i>Мячина И.В., Юрченко О. И., Титова Н. П.</i> Влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на величину аналитического сигнала при атомно-абсорбционном определении марганца | 88 |
| <i>Ольховская К.А., Леонова Н.А.</i> Одновременное определение Cd и Cu методом N-point addition method и методом ЛМНК в шоколаде | 89 |

| | |
|--|-----|
| <u>Онижук Н.О., Ткаченко О.С., Пантелеймонов А.В., Gushiket Y., Холин Ю.В.</u> Рабочий электрод на основе ормосила с закрепленным 1-пропил-3-метилимидазолий хлоридом для вольтамперометрического определения кварцетина, дофамина и аскорбиновой кислоты..... | 90 |
| <u>Паустовська А.С., Запорожець О.А., Зінько Л.С., Сушко В.С. Бойко Г.І.</u> Морин – люмінісцентний індикатор для визначення аніонів | 91 |
| <u>Печерица Ю.С., Юрченко О.И., Титова Н.П.</u> Использование поверхностно-активных веществ при атомно-абсорбционном определении никеля в продуктах питания и нефтепродуктах..... | 93 |
| <u>Татаріна Т.С., Леонова Н.О.</u> Спектрофотометричне визначення кобальту, феруму та нікелю з органічним реагентом в водно-міцелярному середовищі в об'єктах рослинного походження..... | 95 |
| <u>Трохименко А. Ю., Запорожець О. А.</u> Твердофазне визначення тіосульфату з використанням індикаторної системи І2-пінополіуретан..... | 96 |
| <u>Федорець Д.В., Луценко Н.В., Мироняк М.О., Ткач В.І.</u> Іонометричне визначення титанів у косметичних засобах..... | 98 |
| <u>Федосенко А.А., Витюкова Е.О., Мальцев Г.В.</u> Валидация методики ВЭЖХ определения остаточных количеств клофелина гидрохлорида на поверхностях фармоборудования..... | 100 |
| <u>Чередниченко Е.В.</u> Люминисцентное определение альфа-кислот в хмеле | 102 |
| <u>Чернобай Ю.В., Рыбалка С.Н., Никитин С.В., Губский С.М., Черножук Т.В., Калугин О.Н.</u> Определение содержания йода в сланях бурых водорослей | 104 |
| <u>Чернявская А.Ю.</u> Химико-аналитические характеристики фенолового красного в присутствии полиэлектролитов с различной плотностью заряда | 106 |
| <u>Чигирин О.И., Лукашова М.С., Харченко С.Г., Брылева К.Ю., Щербаков И. Б-Х.</u> Сорбционное концентрирование ионов Eu(III) из растворов CsI с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой..... | 107 |
| <u>Шутка В.Д., Борейко О.С., Ефимов П.В.</u> Моделирование влияния состава растворов неорганических солей с добавками органических соединений на объекты окружающей среды на примере Raphanus Sativus..... | 108 |

Фізична хімія

| | |
|--|-----|
| <i>Андрощук Д.С., Сахненко М.Д.</i> Формування манганвмісної металоксидної системи на сплаві АЛ25 методом ПЕО..... | 111 |
| <i>Атаманова Г.А., Лига Р.І., Михальчук В.М., Леонова Н.Г.</i> Антикоровий захист алюмінієвих сплавів епоксидно-полісилоксановими композитми катіонної полімеризації..... | 113 |
| <i>Бахмет А.В., Рубцов В.И.</i> Применение уравнений электропроводности Квинта-Вилларда и Ли-Уиттона для растворов дикарбоновых кислот | 115 |
| <i>Бершадський Б.В., Барсова З.В., Цихановська І.В., Алдександров О.В., Глюха М.Г.</i> Дослідження процесів окислювальних та термічних претворень в системі: олія – ліпідно-магнетитова суспензія..... | 117 |
| <i>Бородавка Е.С., Черножук Т.В.</i> Физико-химические свойства LiBOB в γ -бутиролактоне и смеси пропиленкарбоната с 1,2 – диметоксиэтаном при 25°C | 119 |
| <i>Вакалюк А.В., Гріщенко Л.М., Безугла Т.М., Радкевич В.З., Дюк В.Є.</i> Синтез S-вмісних каталізаторів на основі вуглецевого волокна "Бусофіт" | 121 |
| <i>Гапон Ю.К., Ненастина Т.А., Козяр М.А., Глушкова М.А., Ведь М.В., Сахненко Н.Д.</i> Синтез тернарних сплавов кобальта с тугоплавкими металлами | 123 |
| <i>Гніздюх Ю.А., Яцишин М.М.</i> Наноплівки поліаніліну на поліетиленових підкладках | 125 |
| <i>Гордієнко М.О., Камнева Н.М.</i> Структура та колоїдні властивості гідрозолей коротких вуглецевих нанотрубок..... | 127 |
| <i>Граненко Т. С., Черемных О.С., Перлова Н.А.</i> Оценка возможности применения волокнистых ионитов фибан в качестве адсорбентов соединений урана (VI) | 129 |
| <i>Грицай Л.В., Омельчук А.О.</i> Електрохімічний розклад діоксиду цирконію в розплавах на основі оксиду та хлориду кальцію | 131 |
| <i>Демчина І.І., Полігас О.В., Яцишин М.М., Герман Н.В.</i> Потенціодинамічне осадження плівок поліпіролу на електроди з аморфних сплавів складу $Al_{87}Ni_8(PZM)_5$ | 133 |
| <i>Джоджик О.Я., Колесник І.С., Бурбан А.Ф.</i> Модифікування полісульфонових мембран наночастинками оксиду стануму (IV)..... | 134 |
| <i>Дьяконенко В.В., Шишкина С.В., Шишкин О.В.</i> Роль дисперсионных и электростатических взаимодействий при образовании кристаллической структуры гетероциклических углеводородов | 136 |
| <i>Жигалова А. А., Скнар Ю. Е., Скнар И. В.</i> Закономерности совместного электроосаждения никель-кобальтовых сплавов | 137 |
| <i>Запорожец И. А.</i> Мультиреференсная теория связанных кластеров в полном активном пространстве с гарантированной непрерывностью поверхности потенциальной энергии | 138 |

| | |
|--|-----|
| <i>Заставська Г. М., Дутка В. С., Коваль М. І.</i> Полімер-полімерні композити на основі поліаніліну та водорозчинних йоногенних полімерів | 140 |
| <i>Льницький Д. М.</i> Production of cement for nuclear wastes utilization | 141 |
| <i>Камінський О. М., Кусяк Н. В., Петрановська А. Л.</i> Адсорбція іонів Ag^+ з водних розчинів високодисперсним кремнеземом та композитом SiO_2 /МЕЗО-2,3-димеркаптосукцинова кислота..... | 143 |
| <i>Клішина А. В., Миронюк О. В.</i> Визначення поверхневої енергії дисперсних наповнювачів методом тонкошарового просочування | 145 |
| <i>Колбасюк О. О., Бушуєв А. С., Галстян Т. М.</i> Кінетика окиснення етилбензену та його оксигеновмісних похідних озonom в оцтовій кислоті | 146 |
| <i>Колядко Я. І., Фоцан А. Л., Губський С. М., Евлаш В. В., Калугин О. Н.</i> Реологические свойства растворов студней структурообразователей различной природы для жележных кондитерских изделий | 148 |
| <i>Котел Л. Ю., Брчка А. В., Горелов Б. М., Брчка С. Я.</i> Адсорбція 2-нітрофенола модифіцированными углеродными нанотрубками | 150 |
| <i>Кусяк А. П., Петрановська А. Л., Пилипчук Є. В., Горбик П. П., Корнійчук О. О.</i> Адсорбційна активність нанокompозитів Fe_3O_4/SiO_2 (TiO_2 , Al_2O_3) щодо іонів Zn^{2+} та Cd^{2+} | 152 |
| <i>Лавриненко О. М., Павленко О. Ю., Щукін Ю. С.</i> Формування частинок феришпінелі на поверхні сталі, яка контактує з водними розчинами солей цинку | 154 |
| <i>Лагута А. Н., Ельцов С. В.</i> Влияние мицелл ПАВ на кинетику реакции динитрофенолсульфоталеина с гидроксид ионом | 156 |
| <i>Ларук Ю. В., Левицький В. Є.</i> Вплив природи полістирольного модифікатора на його сумісність з полівінілхлоридом | 157 |
| <i>Литвинова Ю. Л., Рощина Е. В., Ельцов С. В.</i> Солевые эффекты в кинетике взаимодействия трифенилметановых красителей с гидроксид ионом в растворах цвиттерионных ПАВ | 158 |
| <i>Макогон В. М., Литвин Ю. А., Яцишин М. М.</i> Термічна стабільність композитів глауконіт/поліанілін допований цитратною кислотою | 159 |
| <i>Міхралієва А. А., Семенчук Т. Ю., Колосов М. О., Пантелеймонов А. В., Холін Ю. В.</i> Протолітичні властивості кремнеземних матеріалів, які модифіковані амінофосфоновими кислотами | 161 |
| <i>Чергинец В. Л., Науменко В. А., Реброва Т. П., Пономаренко Т. В.</i> Особенности процесса карбогалогенирования бромидных расплавов | 163 |
| <i>Непомящая Л. С., Балака И. А.</i> Адсорбционное выделение красителей магнитными адсорбентами на основе растительных отходов и магнетита | 164 |
| <i>Новиков Д. О., Смороцова Е. Ю., Агеенко В. Н., Калугин О. Н.</i> Ионная ассоциация и сольватация перхлората цинка в ацетонитриле по результатам кондуктометрического эксперимента и молекулярно-динамического моделирования | 166 |

| | |
|--|-----|
| <i>Огер А.А., Рябчунова А.В., Калугин О.Н.</i> Предельная ионная проводимость и динамика ионной сольватации 1-бутил-3-метилимидазолия в различных растворителях..... | 167 |
| <i>Остапенко Е.В., Христенко И.В.</i> Зондирование поверхности сорбентов органическими индикаторами | 168 |
| <i>Панчина А.Л., Перлова Н.А., Чернюк О.О.</i> Кинетические закономерности адсорбции соединений урана (VI) новыми органо-неорганическими ионитами | 170 |
| <i>Полянская А.И., Ефимова Н.В., Красноперова А.П.</i> Сорбционные свойства природных глинистых минералов в отношении радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs | 172 |
| <i>Придатко А.В.</i> Влияние структуры поверхности на краевой угол смачивания супергидрофобных покрытий | 174 |
| <i>Zakharov A.V., Chefranov E.V., Prytkina M.S., Fedorenko E.Y.</i> Radiotransparent celsian and spodumene ceramics for an aircraft | 176 |
| <i>Сезоненко Т.О., Медведевських Ю.Г.</i> Динамічна в'язкість розведених водних розчинів поліметакрилової кислоти в залежності від рН середовища..... | 177 |
| <i>Софронов А.А., Водолазкая Н.А.</i> Зондирование кислотности водных капель обращенных микроэмульсий на основе анионного ПАВ с помощью кислотно-сновного индикатора бромфенолового синего | 179 |
| <i>Ткаченко В.В., Камнева Н.Н.</i> Коллоидные свойства гидрозолей наноалмазов и их взаимодействие с органическими красителями | 181 |
| <i>Токарев В.В., Черановский В.О.</i> Энергетический спектр обобщенной спиновой лестницы-ожерелье | 183 |
| <i>Федорович С.Р., Пахомова В.М.</i> Структуроутворююча здатність АДЕГ в кремнійорганічних композиціях | 185 |
| <i>Филатов Я.И., Мареха Б.А., Калугин О.Н.</i> Квантовохимическое исследование сольваток комплексов никеля (II) | 187 |
| <i>Харченко А. Ю.</i> Застосування N,N' -диоктадецилпродаміну для визначення впливу ко-ПАР на поверхневий електричний потенціал міцел додецилсульфату натрію | 189 |
| <i>Чернюк О. О., Перлова Н. А., Панчина А. Л.</i> Физико-химические закономерности сорбции соединений редких металлов цирконий-кремнеземными наносорбентами | 191 |
| <i>Шевченко Р.О., Сахненко М.Д., Вед М.В.</i> Вплив технологічних рідин на корозійну стійкість обладнання нафтогазових свердловин | 193 |

Органічна хімія

| | |
|---|-----|
| <i>Абдурахманова Э. Р., Лукашук Е. И., Головченко А. В., Броварец В. С.</i> Синтез новых 4-фосфорилированных производных 1,3-оксазола, содержащих в положении 5 остатки аминспиртов | 196 |
| <i>Алексеева Н.С.,</i> Похідні 2-([1,2,4]триазоло[1,5-С]хіназолін-2-іл-алкіл (алкаріл-, арил-))ізоіндол-1,3-діону – перспективний клас хіміотерапевтичних засобів .. | 198 |
| <i>Ал-Огайли М. Д. К., Кулык О. Г., Колосов М. А., Орлов В. Д.</i> 7-арил-6-пиперидинилсульфонил- 4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидины: синтез и химические свойства | 200 |
| <i>Бахалова С. А., Сінельникова М. А., Швед О. М.</i> Оксірани як синтони в синтезі епоксидних сполук | 201 |
| <i>Богомазова В.О., Сигаева А.К., Одарюк В.В., Шендрик А.Н.</i> Антиоксидантные свойства N-замещенных 2-амино-4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазолов | 202 |
| <i>Вахула А.Р., Горак Ю.І., Кінжибало В.В., Литвин Р.З., Обушак М.Д.</i> Синтез гексагідроакридин-1,8-діонів з арилфурановими замісниками | 204 |
| <i>Гладій А.І., Полюжин І.П., Ятчишин Й.Й., Цюпко Ф.І., Ларук М.М.</i> Кінетичний компенсаційний ефект реакцій ацилювання спиртів | 205 |
| <i>Демчук З.І., Савка М.З., Будішевська О.Г., Воронов С.А.</i> Поверхнево-активні холестеролвмісні кополімери для солубілізації ліпофільних речовин | 207 |
| <i>Діденко К.С.</i> Вплив будови блокованих ізоціанатів на динаміку парамагнітного зонда у поліглюкануретанах на їх основі | 209 |
| <i>Ерєміна А.М., Семененко А.Н.</i> Химические свойства бутулонового альдегида | 211 |
| <i>Звягин Е. Н., Сараев В. Е., Шишкина С. В., Чебанов В. А.</i> Новый представитель производных урацила: 1,6-диамино-2-иминопиримидин-4(3H)-ОН | 212 |
| <i>Калинский А.М., Ломов Д.А., Абрамянц М.Г., Швед О.М.</i> Циклизация тиомочевин ряда 4-арил(гетарил)спинацеаминов | 213 |
| <i>Карнаухова Ю.О., Луцюк А.Ф., Басок С.С.</i> Пошук нових сполук з антивірусною активністю серед похідних моноазакраун-етерів | 215 |
| <i>Кіреєва В.В., Колос Н.М., Чечіна Н.В.</i> Доміно-реакції за участю арилглюксалів, ацетилацетону та сечовини | 217 |
| <i>Козырев А. В., Сахно Я. И., Зубатюк Р. И., Чебанов В. А.</i> Особенности реакций гетероциклизации 4-замещенных 5-аминопиразолов с эфирами пировиноградных кислот | 218 |
| <i>Коломоєць О.С.</i> 6-(Хлоро-(дихлоро-, трихлоро-)метил)-3-Р-6,7-дигідро-2Н-[1,2,4]триазино[2,3-с]хіназолін-2-они: синтез та можливості хімічної модифікації | 220 |
| <i>Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Лысенко Е.Н.</i> Циклоприсоединение к N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминам | 222 |
| <i>Масюк А.С., Левицький В.С.</i> Морфологічні особливості полімер-силікатних композитів | 223 |

| | |
|---|-----|
| <i>Мокшина О.Г., Недоступ В.І., Кузьмін В.Є.</i> Фактор Пітцера та його зв'язок з структурою органічних сполук: дослідницький SPR аналіз | 225 |
| <i>Морина Д.А., Бабак Н.Л.</i> α, β -Непредельные кетоны на основе аллобетулона как алкилирующие агенты в реакциях электрофильного замещения с гетероароматическими соединениями | 226 |
| <i>Муатс А.</i> 2.5D-QSAR анализ аффинитета экдизостероидов к экдизоновому рецептору | 227 |
| <i>Назаренко М. В., Иванченко Д. Г., Милова А. О.</i> Вивчення реакцій 7-ацетилметил-8-бромо-3-метилксантинів з електрофільними реагентами | 229 |
| <i>Назаренко Н.В., Колос Н.Н.</i> Изучение продуктов взаимодействия 3-ароилакрилових кислот с 1,3- и 1,4-S,N-бинуклеофилами – тиомочевинами и 2-аминотиофенолом | 230 |
| <i>Николаевский Д.В., Коломойцев А.О., Котляр В.Н.</i> Фотохромные полициклические азиридилиланилы | 232 |
| <i>Пашкевич В.П., Хайрулин А.Р.</i> Изучение синтетического потенциала защищенных алкилпиперидонов – потенциальных объектов для DRUG-дизайна | 233 |
| <i>Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Полищук М.В.</i> Взаимодействие N-карбамоил-1,4-бензохинонимининов со спиртами | 234 |
| <i>Рибалка Ю.А., Семененко О.М.</i> Циклопропанування піразоліденових похідних дигідроізоепіандростерону | 235 |
| <i>Салієва Л.М., Васькевич А.І., Сливка Н.Ю., Вовк М.В.</i> Електрофільна внутрішньомолекулярна циклізація 3-аліл-2-тіогідантоїну | 236 |
| <i>Самойленко Т. Ф.</i> Особливості в'язкопружної поведінки фототвердних епоксиакрилатних композицій, встановлені методом динамічного механічного аналізу | 238 |
| <i>Самойлова Э.С., Серебряков И.М., Ситник Н.С.</i> Синтез гетероциклических соединений на основе диэтил 4-оксопирроллидин-1,3-дикарбоксилата | 240 |
| <i>Самойлюк Д.С., Гуменецкий Т.В., Левицкий В.Є.</i> Фізико-хімічні закономірності тверднення ненасичених поліестерів в присутності модифікаторів різної природи | 241 |
| <i>Семко М.М., Лега Д.О., Шемчук Л.А., Горбонець М.Ю., Черних В.П.</i> Пошук умов для синтезу 2-аміно-4-арил-6-етил-3- <i>R</i> -4,6-дигідропірано[3,2- <i>C</i>][2,1] бензотіазин 5,5-діоксидів | 242 |
| <i>Фарат О.К., Нестеренко С.А., Загорюлько С.П., Варениченко С.А., Марков В.И.</i> Внутримолекулярная перегруппировка геминальных азинов и оксазинов под действием реагента Вильсмайера-Хаака | 244 |
| <i>Холодняк С.В.</i> Особливості протікання реакції 5-трихлорометил-2-арил-5,6-дигідро-[1,2,4]тріазоло[1,5- <i>C</i>]хіназолінів із <i>N</i> -нуклеофілами | 246 |
| <i>Чередніченко А.С., Веселова І.В., Шамота Т.В., Кушко А.О., Родіонов В.М.</i> Синтез хіральних β -аміноспиртів з адамантільним замісником на прикладі 2-(адамantan-1-ил)-2-аміноетанолу | 248 |

| | |
|--|-----|
| <i>Чердніченко А.С., Веселова І.В., Шамота Т.В., Родіонов В.М., Кушко А.О.</i> | |
| Аналіз геометрії модельних 1,3,2-оксазаборолідинів | 249 |
| <i>Чердніченко А.С., Веселова І.В., Шамота Т.В., Родіонов В.М., Кушко А.О.</i> | |
| Оптимизация стадии взаимодействия 1,3,2-оксазаборолединов с бораном | 251 |
| <i>Чердніченко А.С., Веселова І.В., Шамота Т.В., Кушко А.О., Родіонов В.М.</i> | |
| Взаимодействие прохирального кетона с комплексом 1,3,2-оксазаборолединов и борана | 252 |
| <i>Швец Е.Г., Мануенков Д.А., Колосов М.А., Орлов В.Д.</i> Функционализированные производные [1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина и их тетразольных аналогов | 254 |
| <i>Шевченко М.В., Ушецька О.Ю., Федько Н.Ф.</i> Синтез N- карбоксіалкілнафталімідів з залишками первинних та вторинних амінів в положеннях 4 та 5..... | 256 |
| <i>Белая И.Г., Шило И.И., Комыхов С.А.</i> Многокомпонентный синтез частично гидрированных производных пиримидина в водной среде | 257 |
| <i>Бахтін С. Г., Ютілова К. С., Беспалько Ю. М., Швед О. М.</i> Поведінка третинних амінів у реакції ацетолізу хлорметилоксирану | 259 |

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

**ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОФОРМУВАННЯ У РОЗЧИНАХ-РОЗПЛАВАХ
СИСТЕМИ $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$.
КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$**

*Бондаренко М.О.¹, Струтинська Н.Ю.¹, Затовський І.В.¹, Слободяник М.С.¹,
Баумер В.М.^{2,3}, Пузан А.М.²*

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка

²НТК „Інститут монокристалів” НАН України

³Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

bondmar@bigmir.net

На сьогодні складні фосфати широко досліджуються на предмет наявності корисних для практичного застосування фізико-хімічних характеристик, зокрема, каталітична активність, нелінійно-оптичні властивості, іонна провідність, люмінесценція, тощо. Найбільший інтерес привертають фосфати з NASICON-м ($\text{Na SuperIonic CONductor}$), лангбейнітовим чи цеолітовим типами каркасу, що побудовані з MxO_n -поліедрів (Mx – полівалентні метали) та PO_4 -тетраедрів. При цьому суттєвий вплив на принцип поєднання оксигенових поліедрів MxO_n та фосфатних тетраедрів має природа лужного металу.

Для з'ясування ролі лужного металу при формуванні сполук у багатокомпонентних розчин-розплавах досліджено кристалізацію у системі $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$ за різних мольних співвідношень $\text{Rb/P} = 0.5-1.3$ та фіксованому вмісті полівалентних металів $\text{Ti/P} = 0,15$, $\text{Ti/Ni} = 1,0$ в температурному діапазоні 1273-953К. Показано вплив вихідного мольного співвідношення Rb/P у розплаві на склад продуктів кристалізації та виявлено області утворення фосфатів наступних складів: $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ та RbNiPO_4 . Синтезовані сполуки досліджено методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії та оптичної мікроскопії. Особливості будови нового ортофосфату $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (кубічна сингонія, пр.гр. $\text{P}213$, $a = 9,938(6) \text{ \AA}$) з лангбейнітовим типом каркасу з'ясовано на основі результатів рентгеноструктурного дослідження монокристалу.

Аналіз особливостей взаємодії у досліджених системах та відповідних калійвмісних розплавів [1], показав, що незначне збільшення йонного радіусу лужного металу при переході від калію до рубідію, суттєво не впливає на характер взаємодії лише за значень $\text{MI/P} \leq 1,0$ у вихідних розплавах ($\text{MI} - \text{Rb, K}$), що проявляється у формуванні NASICON-их ($\text{MITi}_2(\text{PO}_4)_3$) та лангбейнітових ($\text{MI}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$) фаз. Однак, відмінним є утворення цеолітової фази RbNiPO_4 за участю «більшого» за розмірами рубідію для розплавів з $\text{MI/P} > 1,0$.

[1] І.В. Огородник, І.В. Затовський, Н.С. Слободяник Журнал неорг. Хімії, 2007, Т. 52, №1, с. 127-132.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Sn(IV) С ДИГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Бугор Л.Н., Шматкова Н.В.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

ludmila_bygor@mail.ru

Дигидразоны – продукты конденсации дигидразидов дикарбоновых кислот и ароматических альдегидов, представляют класс полидентатных лигандных систем, которые, благодаря наличию в их составе хелатирующих центров, разделённых спейсером (X) и способности к таутомерии, являются удобными модельными системами для получения на их основе биядерных комплексов. Отсутствие информации о реакционной способности этих лигандов по отношению к SnCl₄ определено целью данной работы: синтезировать комплексы Sn(IV) с оксалоил-, маланоил- (X = CH₂) и терефталойл- (X = C₆H₄) дигидразонами R-бензойного альдегида (R = H, 4-N(CH₃)₂, 2-OH) в ацетонитриле и установить влияние наличия и природы спейсера (X), а также заместителя (R) на состав комплексов, дентатность и координационную форму лигандов в них.

В результате были синтезированы моно- (I-III) и биядерные (IV-VII) комплексы разных типов – молекулярные хелаты (I, II), цвиттер-ионные (III, IV, V) и внутрикомплексные соединения (VI, VII) (рис.), установлен их состав и предложено строение на основании элементного анализа, кондуктометрии, термогравиметрии (с анализом продуктов изотермического выдерживания комплексов на первых стадиях термолиза) и ИК спектроскопии.

Получена новая информация:

- с производными щавелевой кислоты в отсутствие спейсера образуются только моноядерные комплексы (I-III) с бидентатной координацией дигидразона, форма которого определяется заместителем (R) – для R = H, 2-OH реализуется кетонная с координационным узлом {SnCl₄O₂} (I, II), для R = 4-N(CH₃)₂ – енольная с узлом {SnCl₄O₂}₂-;
- при наличии спейсера (-CH₂-, -C₆H₄-) в молекулах дигидразонов независимо от его стереохимической жесткости, только в случае заместителей R = 4-N(CH₃)₂, 2-OH в альдегидном фрагменте образуются биядерные комплексы Sn(IV) с пространственно разделенными координационными узлами {SnCl₄ON}₂- (IV, V – R = 4-N(CH₃)₂) или {SnCl₃O₂N} (VI, VII – R = 2-OH) и мостиковой функцией тетра- или гексакоординированного лиганда соответственно;
- координация дигидразонов в енольной форме как в моно- (III), так и в биядерных комплексах (IV-V), является следствием присутствия экдохелатных атомов азота в альдегидных фрагментах их молекул, за счет их протонирования (HN⁺(CH₃)₂) происходит компенсация отрицательного заряда, локализуемого в этом случае на соответствующих координационных узлах;

- термораспад комплексов протекает ступенчато, начинается эндо-эффектом дегидрохлорирования и, как правило, деструкцией с удалением летучих оловосодержащих частиц; конечным продуктом термолиза является SnO₂.

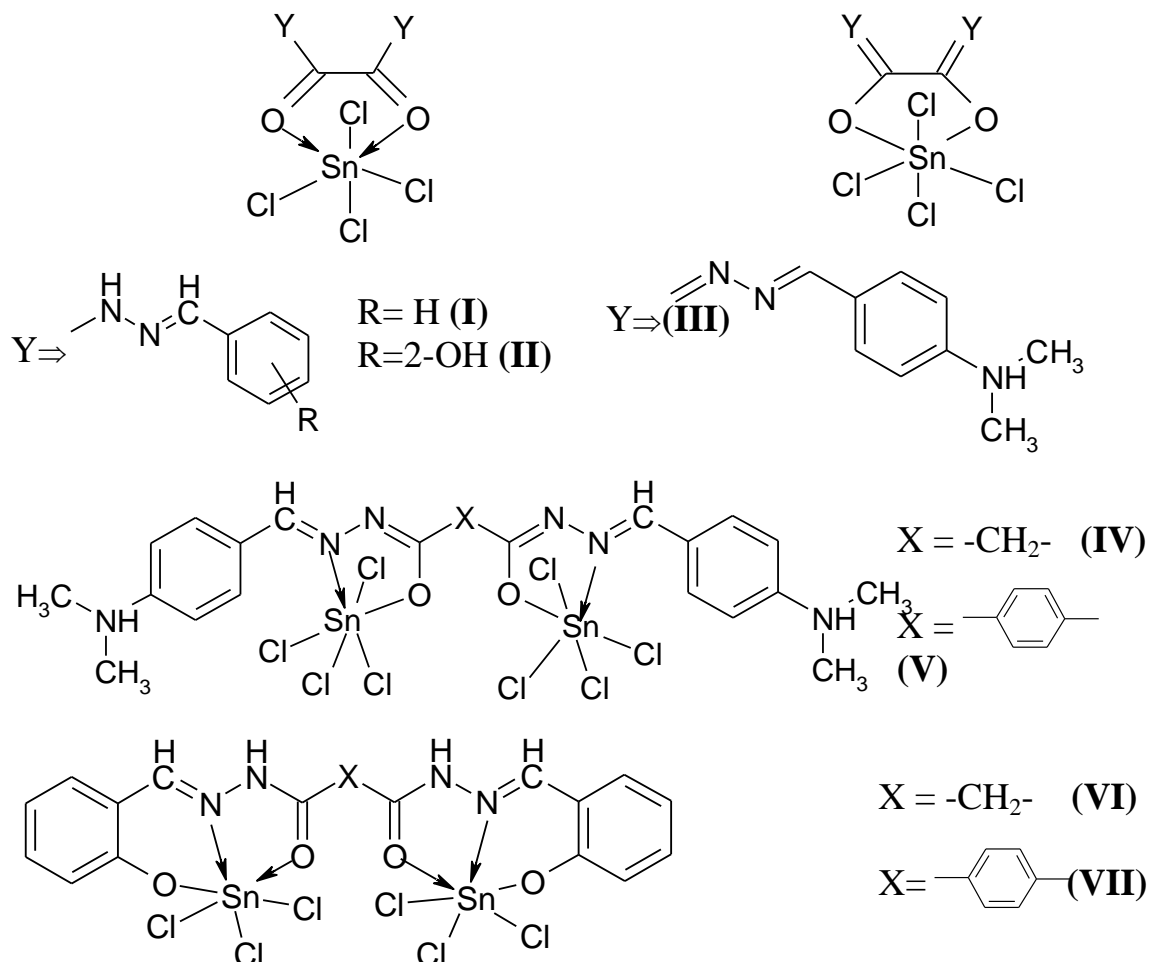


Рис. Схемы строения моно- и биядерных комплексов Sn (IV) с дигидразонами

Таким образом, закономерность формирования таутомерной формы и способа координации дигидразона в каждом пространственно разделённом координационном узле олова в биядерных комплексах сохраняются подобно моноядерным комплексам олова (IV) с R'-ароилгидразонами (R' = H, OH) R-бензойных альдегидов [1, 2].

[1] Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В. Новый этап в развитии координационной химии ароил-(пиридиноил)гидразонов замещенных бенз-(1-нафт)альдегидов. // Вісник ОНУ. – 2009 – Т.13 – №2 . С. 5-26.

[2] Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Согомонян В.Г. Продукты взаимодействия SnCl₄ с нафтоил-(3-гидрокси-2-нафтоил)гидразонами бензойного и 4-N,N-диметил-аминобензойного альдегидов. // Вопросы химии и хим. технологи. – 2011 – №5 – С.101-105.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ZnSe ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

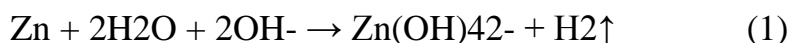
Вакслер Е.А.¹, Софронов Д.С.²

¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, г. Харьков

²ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков
vakslerea@mail.ru

Пленки селенида цинка широко применяются в приборах ИК-спектроскопии, сенсорах, датчиках, солнечных батареях. Одним из простых, не требующего специального оборудования, экономичных и удобных методов получения пленок является электрохимическое осаждение.

В работе представлены исследования получения пленок ZnSe из щелочного электролита, содержащего 3 М гидроксида натрия и 0,5 М элементарного селена. Температура электролита 80°C. Время осаждения 0,5-60 минут. Рабочим электродом (катод) выступала оцинкованная сталь, анод – нержавеющая сталь. В растворе и на электродах протекают следующие процессы:



Как следствие, на оцинкованной стали происходит формирование пленки селенида цинка. По данным рентгеноструктурного анализа формируется селенид цинка со структурой сфалерита.

Установлено, что наиболее эффективно формирование пленки происходит при плотности тока (Jк) 50-250 мА/см². при этом наблюдаются формирования желтых или лимонно-желтых покрытий, сформированных сферическими частицами с размерами менее 1 мкм (рис. 1). Увеличение Jк более 250 мА/см² приводит к разрушению пленок вследствие интенсивного газовыделения.

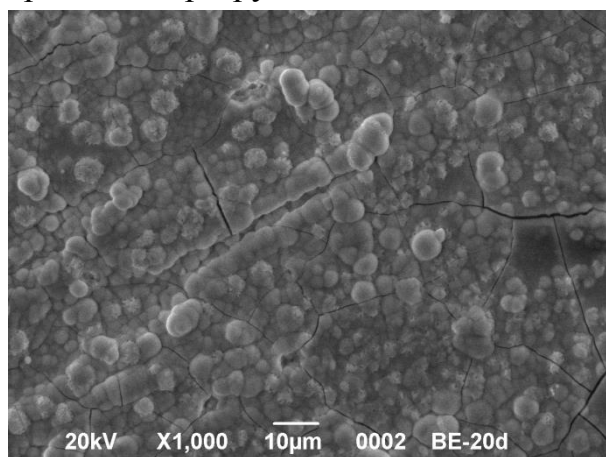


Рис. 1. Микрофото пленки ZnSe, полученной при 50 мА/см² в течение 10 минут.

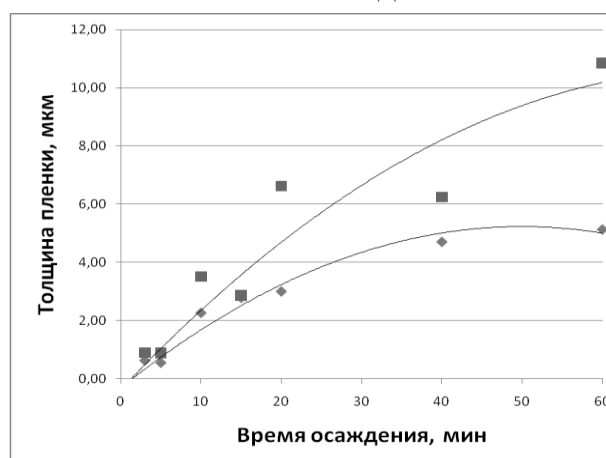


Рис. 2. Влияние времени осаждения на толщину пленки ZnSe от времени осаждения при 50 (а) и 150 мА/см² (б).

Зависимость толщины пленок от времени электрохимического осаждения представлена на рис.2. В ИК спектрах наблюдаются слабые полосы поглощения при 1450 и 1345 см⁻¹, связанные с присутствием карбонатов на поверхности пленок, образование которых является следствием карбонизации щелочных растворов.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК УРАНІЛ-ЙОНУ З ПОХІДНИМИ 3-(2- ПІРИДИЛ)-5-(2-ГІДРОКСИФЕНІЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ

Ващенко О.В., Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
sania-v@ukr.net

Координаційні сполуки урану привертають увагу науковців всього світу оскільки можуть використовуватись як каталізатори, люмінесцентні матеріали, адсорбенти газів. Використання органічних лігандів також відіграє важливу роль у процесах переробки відходів ядерного палива та для розробки нових методів визначення урану. Перспективними в цьому плані себе показали ліганди на основі 1,2,4-триазолу, які за рахунок різноманітності способів координації дозволяють отримувати координаційні сполуки з потрібними властивостями.

Нами було показано, що похідні 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолів утворюють з ураніл-іоном комплекси складу $M:L = 1:1$ (рис. 1 а, в). Ліганди координуються через нітрогени триазолу і піридилу та кисень оксифенільної групи. Заряд іону уранілу компенсується молекулою ліганду та координованим ацетат або нітрат іоном. У випадку H_2L_1 також можна отримати комплекс складу $M:L = 1:2$ (рис. 1 б). В цьому випадку комплекс є нейтральним, а ще одна молекула ліганду координується лише через нітроген триазолу та гідроксильну групи. Утворення біядерного комплексу у випадку H_3L_2 не спостерігається.

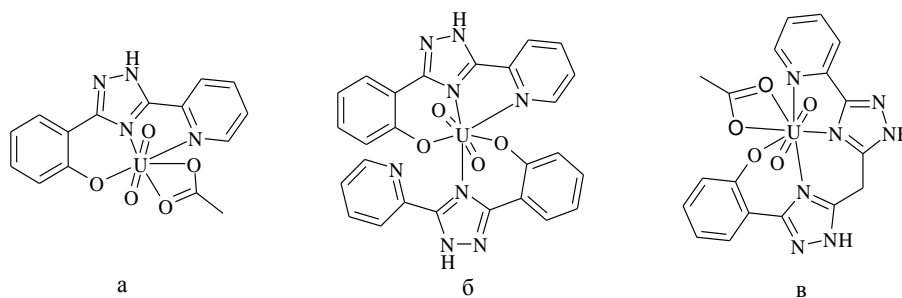


Рис. 1 Комплекси ураніл-іону з 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-триазолом (H_2L_1) (а, б) та 2-[5-(5-піридин-2-іл-4Н-[1,2,4]триазол-3-ілметил)-4Н-[1,2,4]триазол-3-іл]-фенолом (H_3L_2) (в)

Нами було досліджено флуоресцентні властивості отриманих лігандів та комплексів. Встановлено, що збільшення кількості триазольних циклів в органічній молекулі призводить до підсилення флуоресцентних властивостей. Проте координація ліганду до ураніл іону призводить до гасіння флуоресценції органічної молекули у складі комплексу. Також, було встановлено, що флуоресценція координаційно насичених комплексів є інтенсивнішою, ніж флуоресценція координаційно ненасичених.

ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ 3-d ТА 4-f МЕТАЛІВ З ЕТИЛЕНДИАМІНДИАНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ

Гайдай Я.М., Шовкова Г.В., Трунова О.К.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
НАН України
trunova@ionc.kiev.ua

Актуальним напрямком сучасної координаційної хімії є пошук нових комплексних сполук, що містять в одній внутрішньої координаційної сфері два метали різної природи (гетерометалічні комплекси, ГМК). Для поліамінокарбонових комплексонів, до яких відноситься етилендіаміндіантарна кислота (H₄EDDS, H₄L), можливе утворення гетероядерних комплексів за рахунок не повністю реалізованої дентатності ліганду по відношенню до одного іону металу [1, 2]. На даний час ГМК з H₄EDDS в основному вивчено для 3-d металів [3, 4]. Робіт по дослідженню гетерометалічних комплексів d-f металів з етилендіаміндіантарною кислотою майже немає, хоча відомо, що ГМК неодимую можуть використовуватись в якості лікарських препаратів при онко-захворюваннях, імунодефіциті та захворюваннях крові [5].

Тому в роботі проведено синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей ГМК загального складу [(M₁M₂EDDS)·(H₂O)_n]·nH₂O (M₁=Co(II), Zn(II); M₂=Nd(III), Pr(III)). Для синтезу ГМК були використані комплекси d-металів, які мають меншу стійкість, ніж відповідні комплекси лантанідів, і виступають як «будівельний блок» для одержання гетеробіядерної сполуки шляхом екзокоординації додаткових іонів металів. Синтезовані гетерометалічні комплекси були досліджені методом ЕСП (рис.1.) при різних концентраціях (C = 10⁻¹ ÷ 10⁻³ моль/л) та при різних значеннях рН (1-9).

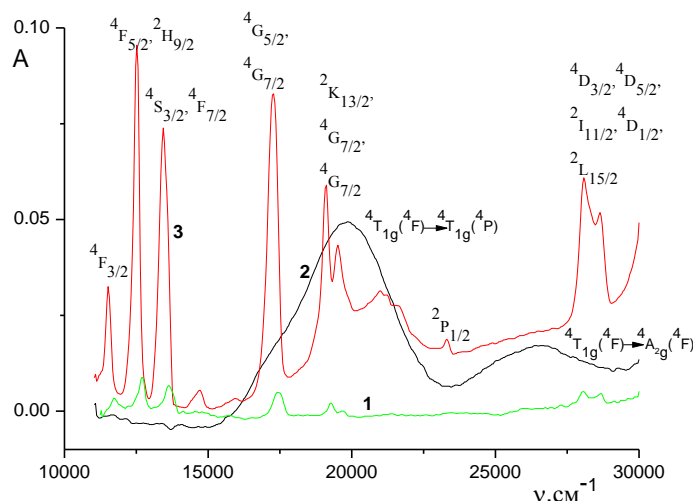


Рис.1. ЕСП комплексів NdEDDS (1), CoEDDS (2) та NdCoEDDS (3) (рН 6; CNd=CCo=CEDDS=1·10⁻² моль/л)

Найбільш повно утворення гетерометалічних комплексів відбувається в області рН 4–7. В цій області рН спектри поглинання водних розчинів гетероядерних лантанід-вмісних комплексів в порівнянні з монокомплексами

характеризуються зміщенням смуг відповідних f-f-переходів у довгохвильову область ($\Delta\nu_{\max} \approx 150-200$ см⁻¹) з суттєвим збільшенням інтенсивності поглинання. Цей факт свідчить про утворення гетерометалічних комплексів, які містять у внутрішній координаційній сфері обидва метали та аніони [LnEDDS]-m ($n=3 \div 0$; $m=1 \div 4$).

Гетероядерні комплекси на кілька порядків стійкіше моноядерних за рахунок утворення додаткових зв'язків або металоціклів з донорними атомами ліганду. H4EDDS реалізує максимальну дентатність при утворенні зв'язків з іоном Ln³⁺, а координаційна сфера іонів Zn²⁺ або Co²⁺ формується містковими β-карбоксільними групами ліганду та внутрішньосферними молекулами води.

Тверді гетерометалічні комплекс M1:M2:EDDS=1:1:1 (M1=Co(II), Zn(II); M2=Nd(III), Pr(III)) було виділено з розчинів за допомогою ізотермічного методу (висолювання етанолом з водних розчинів) при рН 8 (максимальне накопичення депротонованих комплексів) і досліджені методами ДТА та ІЧ-спектроскопії.

Показано, що в гетерометалічному комплексі іони d-металів зв'язані з комплексним іоном [LnEDDS]- через атоми кисню β-карбоксільної групи, яка виконує місткову функцію.

В спектрах етилендіаміндисукцинатних комплексів присутні смуги поглинання в області 450 - 480 см⁻¹, які відповідають ν коливанням зв'язку M—N. Смуга коливань ν(M-N) для ГМК d-f металів з ED DS та LnEDDS має синглетний характер і майже однакову частоту, що вказує на те, що при формуванні гетеробіядерної сполуки іон 3-d металу в утворенні цього зв'язку участі не приймає. Ймовірно, в гетеробіядерному комплексі в екваторіальних позиціях по відношенню до іону Ln³⁺ знаходяться два атоми N і два карбоксільних атоми кисню молекули ED DS, а іони Zn²⁺ або Co²⁺ займають так зване «зовнішньосферне» положення по відношенню до ED DS, утворюючи зв'язки лише з карбоксільними групами ліганду.

[1] Ковалева И.Б., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И., Самохина М.В. и др. // Журн. неорг. химии. – 1990. - Т. 35, № 6. – С. 1503-1508.

[2] Корнев В.И. Валяева В.А., Векшин В.В. // Коорд. химия. – 1990.- Т.16, №11. – С.1521-1525.

[3] Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Макотрик Т.А., Мазуренко Е.А. // Вопр. химии и хим. технол. - 2005. - №3. - С.28-31.

[4] Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Груша В.В. // Укр. хим. журн.- 2004.- Т.70, №9.- С.7 – 9

[5] Жердева В.В. Савицкий А.П. // Успехи биологической химии – 2012, Т. 52, С. 315-362.

НОВА МЕТАСТАБІЛЬНА СПОЛУКА CeCr_{1-x} ($x \sim 0,89$)

Левіцький В. О., Гембара М. В., Бабіжецький В. С., М'якуш О. Р., Котур Б. Я.
Львівський національний університет імені Івана Франка
hembaramukola@gmail.com

Нерівноважні умови твердіння сплавів призводять до появи багатьох специфічних дефектів [1]. Увагу серед них привертає виникнення різних видів метастабільних «квазі»-структур, які відображають особливості процесів фазової самоорганізації в сплавах різного типу [2–3].

При дослідженні литих та відпалених зразків масою 0,5 грама, отриманих методом електродугової плавки, складів $\text{Ce}_{30}\text{Cr}_{70}$ та $\text{Ce}_{70}\text{Cr}_{30}$ методами рентгенофазового аналізу (РФА) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) виявлено існування нової метастабільної сполуки CeCr_{1-x} ($x \sim 0,89$). Фотографії мікроструктур зразків представлені на рис. 1. Для сполуки характерна псевдоморфологічна будова, що проявляється у відсутності чіткої межі поділу з фазами, з якими вона межує.

Рентгеноструктурним методом порошка, з використанням пакету програм WinCSD, встановлено кристалічну структуру сполуки: СТ NaCl, ПГ Fm-3m, СП cF8, $a = 0,5757(1)$ нм, $Z = 4$, $RI = 10,44$ %.

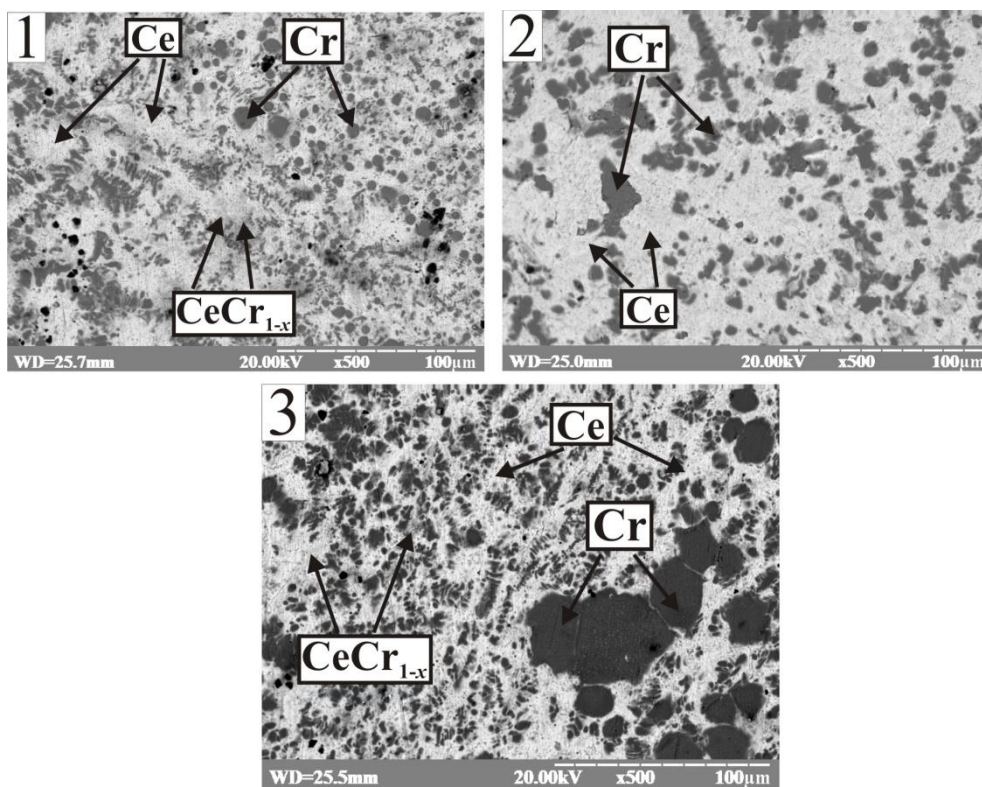


Рис. 1. Фотографії мікросліфів зразків: 1 – $\text{Ce}_{70}\text{Cr}_{30}$ (невідпалений), 2 – $\text{Ce}_{70}\text{Cr}_{30}$ (відпалений при 600°C 30 днів), 3 – $\text{Ce}_{30}\text{Cr}_{70}$ (невідпалений). Чорні крапління на фото 1 – поверхневі дефекти. Фазовий склад наведено згідно результатів ЕДРС.

Для дослідження стабільності сполуки проведений гомогенізаційний відпал зразка складу $\text{Ce}_{70}\text{Cr}_{30}$ тривалістю сім, чотирнадцять та тридцять днів

при температурі 600°C, з його подальшим рентгенофазовим аналізом. За результатами РФА (рис. 2) вміст сполуки зменшується зі збільшенням тривалості гомогенізаційного відпалу. Відпал зразка упродовж 30 днів призводить до повного розпаду сполуки та досягнення термодинамічно рівноважного стану у відповідності з діаграмою стану системи Ce–Cr [4].

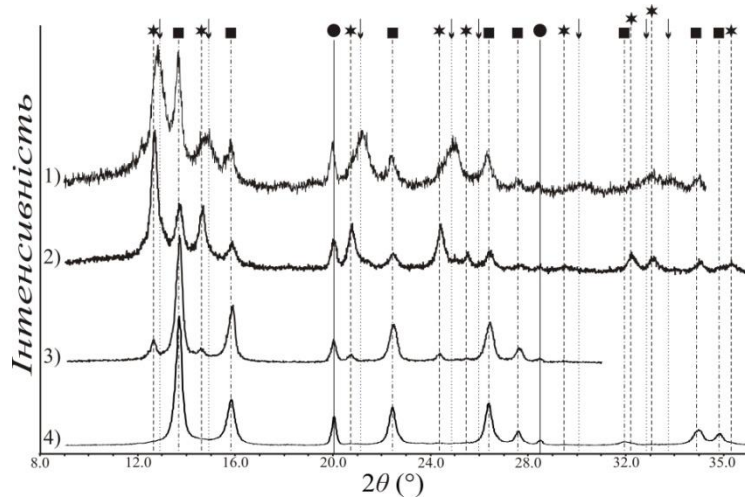


Рис. 2. Експериментальні профілі дифрактограм литого (1), відпаленого тривалістю 7, 14 і 30 днів (2, 3 і 4, відповідно) сплаву Ce70Cr30. Фази: ★ (штрихова лінія), ↓ (пунктирна лінія) – CeCr1-x (x ~ 0,89), ■ (штрих-пунктирна лінія) – γ-Ce, (суцільна лінія) – Cr ●

Варто зазначити, що сполука утворюється лише у сплавах, маса яких становить 0,5 грама і менше. В синтезованих зразках тих самих складів, за тих самих умов, та масою 1,0 і 1,5 грама, сполука не виявлена. Це пояснюється меншим об'ємом зразка масою 0,5 грама, наслідком чого є більша швидкість його охолодження, що є причиною утворення сполуки.

Припускається, що сполука утворюється унаслідок включення атомів Хрому в октаедричні порожнини, які утворені атомами Церію, що зумовлює формування дефектної структури типу NaCl з коефіцієнтом заповнення позиції для атомів Хрому 10 %.

[1] Береза О. Ю. Метастабільна квазіевтектична кристалізація сплавів / О. Ю. Береза // Вісник Харківського університету, серія фізична «Ядра, частинки, поля». – 2008. – № 794. – С. 77-80.

[2] Таран-Жовнир Ю. Н. Строение евтектик и создание новых сплавов эвтектического типа // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. – К.: Наукова думка. – 1998. – С. 176-197.

[3] Слюот Р. Управление евтектическим затвердеванием. – М.: Металлургия, 1987. – 352 с.

[4] Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1 – С. 897-898.

ПОХІДНІ ДЕГІДРАЦЕТОВОЇ КИСЛОТИ, ЯК ЛІГАНДИ ДЛЯ СИНТЕЗУ НОВИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК, ЩО МІСТЯТЬ У СВОЄМУ СКЛАДІ ДВА ХРОМОФОРИ

Довбій Я.М., Черній В.Я., Третьякова І.М., Волков С.В.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
пр. Палладіна 32/34, Київ, 03680

v.chernii@gmail.com

Пошук лігандних систем, що володіють додатковими функціональними та спектральними властивостями, на основі яких можна створювати нові, поліпшені матеріали для фотоніки та мікроелектроніки є важливою задачею. Метою даної роботи був синтез хромофорів, які здатні до комплексоутворення з координаційно ненасиченими макроциклічними сполуками – фталоціанінами цирконію та гафнію. Для досягнення поставленої мети використовували, одержані за реакцією Кневенагеля [1], конденсовані похідні дегідрацетової кислоти (рис. 1).

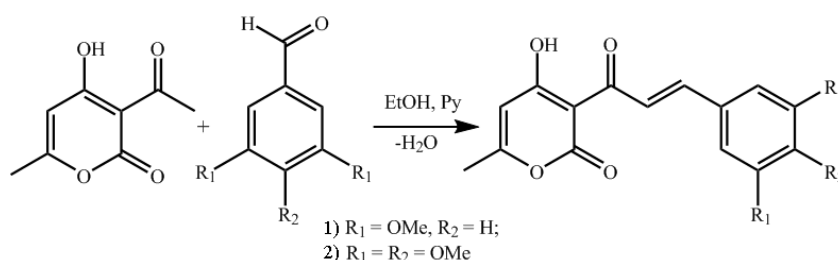


Рис. 1. Схема синтезу похідних дегідрацетової кислоти.

Ці сполуки, як і дегідрацетова кислота, є хелатуючими бідентатними лігандами, що досить легко утворюють комплекси з перехідними металами. Нами встановлено, що подібні властивості проявляються і у більш складних випадках, наприклад, конденсовані похідні дегідрацетової кислоти реагують з дихлоридами фталоціанінів цирконію та гафнію (рис. 2) з утворенням відповідних макроциклічних комплексів.

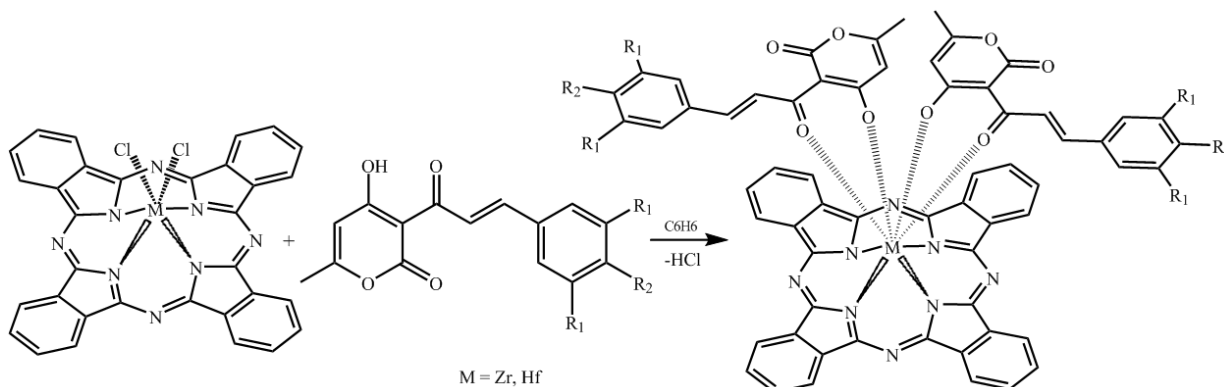


Рис. 2. Схема синтезу змішанолігандних комплексів цирконію та гафнію, що містять дві хромофорні системи – конденсованих дегідрацетових та фталоціанінового лігандів.

В електронних спектрах поглинання (ЕСП) фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з конденсованими похідними дегідрацетової кислоти нами зафіксовані характерні для фталоціанінових металокомплексів смуги поглинання в області 350 (Соре) і 690 (Q-) нм (рис. 3). Проте, якщо положення Q-смуги є типовим для фталоціанінових систем, зокрема, для комплексів цирконію та гафнію [2], морфологія смуги Соре дещо відрізняється. Спостерігається її уширення та батохромний зсув. Наявність плеча в області 415 нм свідчить про координацію до макроциклічної системи додаткового позаплощинного хромофору.

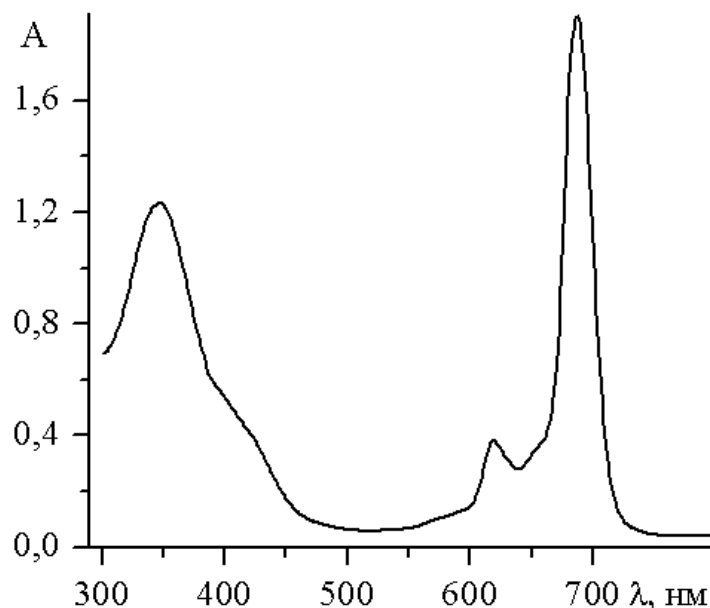


Рис.3. ЕСП біс(((Е)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(3,4,5-триметоксифеніл) акролеїл)-2Н-піран-2-онато)фталоціанінату цирконію у толуолі (ліганд 2).

Це спостереження підтверджується даними ПМР спектроскопії. В спектрах отриманих сполук, окрім сигналів фталоціанінового макроциклу у слабкому полі, спостерігаються сигнали протонів двох позаплощинних лігандів. Вони мають складну морфологію та знаходяться у більш сильному полі відносно сигналів некоординованих лігандів. Це свідчить про приєднання двох лігандів в цис-положення до площини макроциклу.

Таким чином, були отримані фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію з конденсованими похідними дегідрацетової кислоти. У цих системах два хромофори об'єднані в одну макроциклічну молекулу через атом металу.

1. Gerasov A. O., Shandura M. P., Kovtun Y. P. et al. // *J. Heterocyclic Chem.* - 2008. - 45(6). – P. 1665-1672.
2. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Volkov S.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – V. 361. – P. 2569–2581.

Робота виконана за фінансової підтримки НТЦУ (грант 5972).

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ ПАЛАДІЮ(II) НА ОСНОВІ 3,5-ДИЗАМІЩЕНИХ-1,2,4-ТРИАЗОЛІЛВМІСНИХ ЛІГАНДІВ

Захарченко Б.В., Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська, 64;
stereoblum@ukr.net

Використання 1,2,4-триазолу, як лігандних систем викликає інтерес з точки зору координаційної хімії, оскільки шляхом відносно простих хімічних перетворень можна варіювати замісники в будь-якому положенні азолу. Наявність в циклі 1,2,4-триазолу трьох донорних центрів створює додаткові передумови для цілеспрямованого синтезу комплексів з бажаною будовою та властивостями. В депротонованій формі триазолу здатні виступати в якості зарядженого бідентатного або навіть тридентатного ліганду, що підвищує стабільність отримуваних координаційних сполук.

1,2,4-Триазолвмісні координаційні сполуки паладію (II) проявляють цікаві фотохімічні та фотофізичні властивості, можливе також їх використання в якості каталізаторів різних хімічних реакцій.

Попередні дослідження показали, що похідні 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу утворюють з паладієм(II) комплекси складу: Pd(HL)Cl₂, Pd(L)₂ та Pd₄(L)₄Cl₄.

З метою більш детального вивчення закономірностей комплексоутворення в системі: Pd²⁺- 3-(2-піридил)-1,2,4-триазол. За наведеною схемою на рис.1 нами було синтезовано ряд лігандів та координаційних сполук на їх основі.

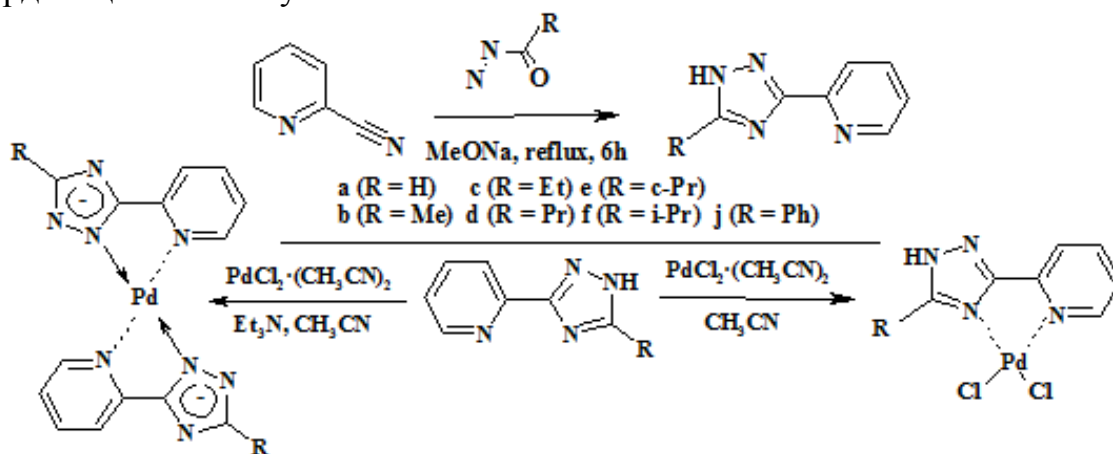


Рис.1. Схема синтезу лігандів, Pd(HL)Cl₂ та Pd(L)₂

Всі отримані сполуки досліджено методами ЯМР-, ІК-, УФ-спектроскопії. Особливістю ¹H-ЯМР- спектрів сполук Pd(L)₂ є суттєвий зсув орто-протону піридинового кільця в слабке поле. Це може бути зумовлено його близькістю до неподіленої пари електронів нітрогену триазольного циклу другого ліганду.

Аналіз електронних спектрів поглинання показав, що комплексоутворення приводить до зростання оптичної густини в порівнянні з некоординованим лігандом та появи другого максимуму в довгохвильовій

області спектрів поглинання. Було встановлено, що отримані комплекси складу Pd(L)₂ проявляють помітні флуоресцентні властивості.

DFT AND QTAIM STUDY OF THE TRANSITION METAL COMPLEXES WITH TETRAOXA[8]CIRCULENE BASED LIGAN

Karaush N. N., Baryshnikov G. V., Minaev B. F.
Bohdan Khmelnytsky National University, Cherkasy
karaush_nataliya@rambler.ru

A series of the transition metal (d-block metals) complexes with the tetraoxa[8]circulene (TOC) based ligand [1–3] having one- and two-decker (sandwich-type) structure (Fig. 1, 2) has been designed and studied by the DFT/B3LYP [4, 5] method with the control of possible symmetry constrains using the effective core potential LanL2DZ [6] basis set. The quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) [7] was also used for the studied complexes with the aim to evaluate their peculiar electronic features.

The studied transition metal complexes are highly symmetrical compounds and belong to the D_{4h} symmetry point group (excepting less symmetrical complex 4, which belong to the C_{2h} symmetry point group in the ground triplet state). Thus, the four M–O bonds in the complexes 1–5 (Fig. 1) and eight M–O bonds in sandwich 6 are equivalent by the bond length and electronic criteria. For complex 4 in which (the excited singlet state is higher on 33.5 kcal/mol than the ground triplet state) four coordination bonds are pairwise equivalent (Fig. 1). Therefore, the central ion coordination sphere is in strict conformity to square-planar geometry for the 1–5 complexes and represents a proper rectangular prism for the complex 6 in the ground state.

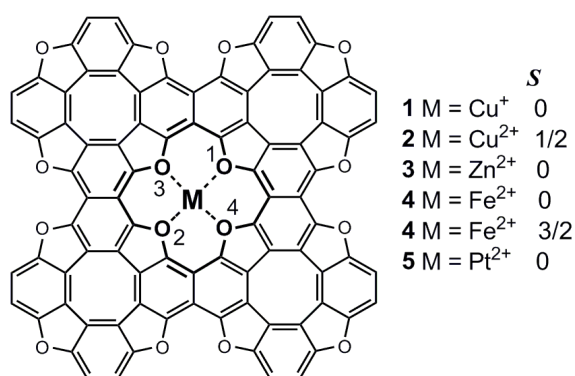


Fig. 1. Structure of the d-block metal complexes with the tetraoxa[8]circulene based ligand (coordination M–O bonds are shown by the dashed lines, S – spin number of the studied complexes).

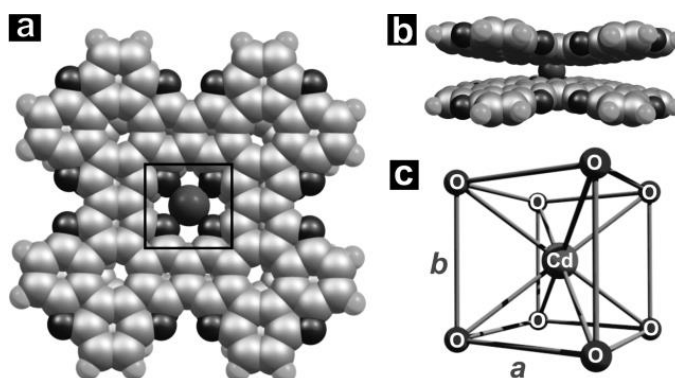


Fig. 2. The optimized structure of the sandwich-type complex 6 [Cd(TOC)₂]²⁺: a – top view, b – side view, c – prism-shaped coordination cage consisting of the Cd²⁺ ion ($a \neq b$).

The selectivity of the d-block metal complexation with the TOC sheet can be interpreted in terms of the strict correlation between the cation size and macrocycle cavity of the TOC-tetramer similarly to the s-block metals complexation with the TOC sheets [3] and to the formation of crown ethers metal complexes [8, 9]. Thus, the TOC-sheet with the 16-crown-4 cavity diameter of 4.1 Å (distance between the

two opposite Oxygen atoms) is the most appropriate for the inclusion into this cavity of the Cu¹⁺, Cu¹⁺, Zn²⁺ and Pt²⁺ ions which have almost equal ionic radii till 0.60 Å [10]. Transition metal ions which ionic radius is greater than the 16-crown-4 cavity can simultaneously bind two planes of TOC-tetramer forming sandwich-type complexes. We have obtained one stable sandwich consisting of the Cd²⁺ central ion (Fig. 2) with ionic radii 0.78 Å [10].

All coordination M–O bonds critical points in the studied complexes 1–6 are characterized by positive values of the electron density Laplacian $\nabla^2\rho(r) > 0$ and by negative values of the Cremer–Kraka electron energy density $h_e(r) < 0$ that allows to attribute these M–O bonds to an intermediate type of interactions in terms of the Bader theory formalism [7]. The QTAIM analysis has also predicted an additional stabilization of the sandwich-type complex 6 due to the presence of π -stacking C---C interactions between two TOC parallel plains.

Therefore, the synthesis of the tetraoxa[8]circulene sheets [1, 2] is an actual task because of their potential applications as the biomimetic-type nanopores representing synthetic ionic channels [3].

- [1] G.V. Baryshnikov, B.F. Minaev, N.N. Karaush, V.A. Minaeva, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 6555 (2014).
- [2] G.V. Baryshnikov, B.F. Minaev, N.N. Karaush, V.A. Minaeva, *RSC Adv.*, 4, 25843 (2014).
- [3] N. N. Karaush, G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, *RSC Adv.*, 5, 24299 (2015).
- [4] A.D.Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648 (1993).
- [5] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1988).
- [6] P.J. Hay, P.J. Wadt, *J. Phys. Chem.*, 82, 270 (1985).
- [7] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford: Calendon Press, (1990).
- [8] C. Fiolka, I. Pantenburg, G. Meyer, *Cryst. Growth Des.*, 11, 5159 (2011).
- [9] P. N. Bartlett, M. J. D. Champion, M. E. Light, W. Levason, G. Reid, P. W. Richardson, *Dalton Trans.*, 44, 2953 (2015).
- [10] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, 32, 751 (1976).

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ИЛЬМЕНИТА МАЛЫШЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ЕГО СУЛЬФАТИЗАЦИИ

Качалова А.С., Калашиников Ю.В., Калашиникова А.Н., Николенко Н.В.
ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина
trocenko18@mail.ru

Пигментный диоксид титана является одним из важнейших продуктов неорганического синтеза, который используется в производстве красок, бумаги, пластмасс, каучука, оптоволоконных и радиоэлектронных изделий и других производственных отраслях [1,2]. На сегодняшний день для производства пигментного диоксида титана в Украине и постсоветском пространстве большее распространение получил сульфатный метод, в котором исходную титан-содержащую руду вскрывают концентрированными растворами серной кислоты [3].

Исходным сырьем для сульфатного метода переработки титан-содержащего сырья является ильменитовая руда, которая используется в виде обогащенного концентрата. Украина обладает обширными запасами ильменита, состоящими из 40 разведанных россыпных и коренных месторождений на 16 из которых ведется промышленная добыча и обогащение [4]. Однако проблемой большинства настоящих украинских месторождений является относительно высокая степень измененности (лейкоксенизации) исходного ильменита. Так, достоверно установлено, что переработка ильменитового концентрата крупнейшего в Украине Малышевского месторождения с использованием сульфатного метода вскрытия даже в случае применения "жестких" условий сульфатизации не позволяет в достаточной степени вскрывать исходный рудный материал, что приводит к относительно низкой степени использования исходного сырья, снижению общей эффективности производства и относительно низким показателям качества готового продукта. Вместе с тем, причины, определяющие подобное реакционное поведение ильменитового концентрата, по прежнему остаются дискуссионными.

Нами были проведены исследования фазового состава ильменитового концентрата Малышевского месторождения, а также установлено влияние механической активации исходного сырья на кинетику сульфатизации в процессе получения пигментного диоксида титана. На основании данных рентгенофазового анализа было установлено, что в исходном ильмените значительная его часть претерпела окислительные изменения с образованием фазы псевдуртила. Также было установлено, что в процессе механической активации доля фазы псевдуртила постепенно снижается, при этом наблюдается рост содержания фазы рутила, что по нашему мнению связано с преобразованием псевдуртила в фазу псевдобрукита.

Вместе с тем, для установления влияния фазового состава измельченного ильменитового концентрата Малышевского месторождения на скорость и степень сульфатизации, нами были проведены эксперименты по его

выщелачиванию 85% серной кислотой при температуре 100°C. В таких условиях эксперимента наблюдали постепенное образование "плава" на дне пробирок, формирование которого достигалось за ≈ 240 минут ведения процесса.

Анализ полученных кинетических данных показал, что начальный участок кривой сульфатизации ($\tau < 240$ мин) наилучшим образом описывается кинетическим уравнением "сжимающейся сферы" $kt = 1 - (1 - X_a)^{1/3}$ ($R^2=0,9987$), тогда как наилучшие результаты для описания скорости последующего участка ($\tau > 240$ мин) были получены при использовании уравнения одномерной диффузии $kt = X_a$ ($R^2=0,9943$). Таким образом, зависимость степени сульфатизации от времени в представленных условиях состоит из кинетического участка, в котором общая скорость процесса лимитируется скоростью химической реакции и диффузионного участка, на котором за счет образования "плава" общая скорость процесса определяется скоростью подвода/вывода реагентов в зону реакции. Указанные особенности позволяют предложить способы интенсификации процесса сульфатизации. Так, для увеличения скорости взаимодействия на кинетическом участке, возможно предложить увеличивать температуру реакции. Вместе с тем, для интенсификации диффузионного участка следует интенсифицировать процессы массопереноса, что можно осуществить за счет использования ультразвука.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено влияние морфологии и фазового состава ильменитового концентрата Малышевского месторождения на процесс его сульфатизации. Показано, что данный процесс состоит из двух участков, интенсификация каждого из которых требует различных подходов.

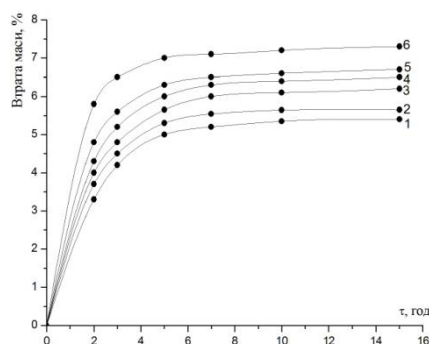
- [1] П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, Пигментированные лакокрасочные материалы, Химия, Ленинград, 1987.
- [2] Титан, свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения, Наука, Москва, 1983.
- [3] Т.А.Олейник, Т.П. Гурьянова, Г.А. Колобов Развитие технологий добычи, обогащения и переработки титанового сырья в мире и Украине // Металургія: зб. наук. праць ЗДІА. 2010. Вип.22. С.44-59.
- [4] Д.А. Листопад, В.П. Иващенко, И.Ф. Червоний Мировой рынок титана и перспективы его развития // Теория и практика металлургии. 2010. №5-6. – С. 16-21

ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧА НА ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ПОЛІОРГАНОСИЛОКСАНОВИХ ПОКРИТТІВ

Круглицька В.Я., Осьмаков О.Г., Федорович С.Р.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
spakhomov@voliacable.com

Основною перевагою кремнійорганічних полімерів як матриці композиційних матеріалів (КМ) є їхня висока термоокиснювальна стійкість. Теплостійкість кремнійорганічних полімерів різко зростає при введенні в них дисперсних наповнювачів [1].

Метою даної роботи було вивчення загальних закономірностей впливу наповнювача на кремнійорганічні полімери при підвищених температурах в системах на основі природного кліноптилоліту, введеного у кремнійорганічний лак КО-921, за допомогою термогравіметричних досліджень при ізотермічному режимі. Термообробка при температурі 200 °С захисних плівок із чистого та наповненого поліметилфенілсилоксанового лаку КО-921 показала, що інтенсивна втрата маси спостерігається в перші три години обробки (рис. 1). В подальшому втрата маси в часі зменшується та після 10 годин обробки стає незначною.



1 - лак КО-921; 2, 3, 4, 5, 6 – лак, наповнений 20, 80, 60, 40, 50% природним високодисперсним кліноптилолітом відповідно

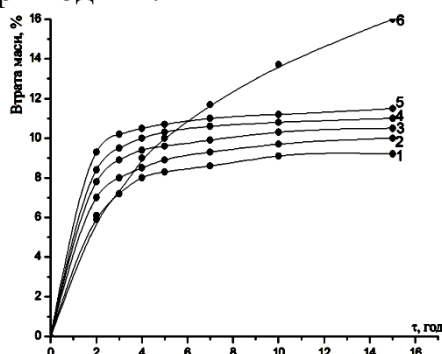
Рис. 1. Залежність втрати маси покриттів від часу термообробки при 200 °С

Оскільки при 200 °С процес термоокиснювальної деструкції поліметилфенілсилоксану не протікає, втрата маси в основному пов'язана з випаровуванням залишкового розчинника, частковим розпадом та видаленням домішкових низькомолекулярних кремнійорганічних продуктів, а також випаровуванням води, сорбованої природним кліноптилолітом [2].

Втрата ваги композиційних покриттів збільшується з підвищенням вмісту кліноптилоліту в лаку і досягає максимального значення при 50%-му наповненні. Більш високий ступінь вмісту кліноптилоліту призводить до зменшення втрати маси композиційного покриття, що, можливо, пов'язано з погіршенням газопроникності плівки та утрудненням видалення органічних сполук [2].

Якщо у випадку термообробки при 200 °С наповнення лаку викликає зростання втрати маси, то термообробка при 300 °С (рис. 2) показала, що маса

плівки із чистого лаку зменшується в більшій мірі, ніж маса наповнених покриттів. Це свідчить про здатність клиноптилоліту підвищувати термостабільність поліорганосилоксанів. Характерно, що при термообробці при 300 °С інтенсивна втрата маси у композиційних покриттів також спостерігається в перші три години.



1, 2, 3, 4, 5 – лак КО-921, наповнений на 60, 20, 80, 40, 50% природним високодисперсним клиноптилолітом; 6 – чистий лак КО-921

Рис. 2. Залежність втрати маси покриттів від часу термообробки при 300 °С

Максимальна втрата маси композиційних покриттів тут теж спостерігається при 50%-му наповненні. Очевидно, що з підвищенням вмісту наповнювача через більш щільну упаковану структуру погіршується дифузія кисню в товщу композиційної плівки і тим самим уповільнюється процес термоокиснювальної деструкції поліорганосилоксанів [3]. Окрім вказаного причиною інгібованого процесу при високому вмісті наповнювача в композиційній плівці може бути утруднення видалень органічних радикалів (особливо фенільних), що обрамляють основний ланцюг полімеру, та їх взаємодія з киснем. Одночасно повинна значно збільшуватись вірогідність зворотньої рекомбінації відщеплених органічних радикалів та відновлення зв'язків Si-C, що відображається в підвищенні термостабільності покриттів на основі поліорганосилоксану [3].

Отже, використання природного клиноптилоліту як наповнювача кремнійорганічного лаку покращує теплозахисні властивості композиційної плівки, а оптимальний вміст наповнювача становить 50%. Надалі представляється доцільним дослідження впливу модифікаторів на властивості наповнювачів композиційних матеріалів на основі кремнійорганічних сполучних, а також розширення спектра їх практичного використання.

[1] Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий / Л.А. Сухарева - М.: Химия, 1984. – 368 с.

[2] Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов - М.: Химия, 1977. - 304с.

[3] Гивлюд М.М. Вогне- та температуростійкі покриття на основі наповнених полісилоксанів / М.М. Гивлюд, В.Б. Лоїк // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – Львів, 2009. – №15. – С. 31-37.

ДИФФУЗИЯ ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЛИННЫ, ВРЕМЕНИ И СКОРОСТИ ИХ ПЕРЕНОСА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Лазарева Я.И., Вьюнник И.Н., Панченко В.Г.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

lazareva_yaroslava@mail.ru

На протяжении многих лет интерес к изучению такого важного в практическом отношении и сложного в изучении явления как диффузия в жидких ион-молекулярных системах (ЖИМС) не теряет своей актуальности. В отличие от электрической проводимости (ЭП) до сих пор не создана строгая теория диффузии в ЖИМС. Поэтому накопление надежных экспериментальных величин по коэффициентам диффузии (D_i^0) для различных ионов в зависимости от температуры и растворителя позволяет детальнее понять это явление.

Наше исследование посвящено оценке по экспериментальным величинам D_i^0 таких микроскопических характеристик ионов в растворе как длина, время и скорость переноса (перескока) в растворе. Для расчета D_i^0 нами использованы экспериментальные литературные данные [1, 2] по предельной молярной электрической проводимости (ПМЭП) (λ_i^0) однозарядных ионов в воде при температурах 298,15-423,15 К. В качестве однозарядных ионов нами было выбрано три группы, отличающиеся механизмом сольватации: а) Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, CNS⁻, ClO₄⁻, I⁻; б) Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺; в) N(CH₃)₄⁺, N(C₂H₅)₄⁺, N(C₃H₇)₄⁺, N(C₄H₉)₄⁺.

Для расчета D_i^0 использовали [3] хорошо зарекомендовавшее себя уравнение Эйнштейна-Нернста (1):

$$D_i^0 = RT\lambda_i^0 / |z_i|F^2 \quad (1)$$

Расчет длины переноса производили по уравнению Стокса-Эйнштейна (2)[3] с использованием найденной величины D_i^0 и вязкости (η_0) растворителя:

$$\bar{d} = kT/6\pi D_i^0 \eta_0 \quad (2)$$

Оценку времени одного перескока иона осуществляли [3] по уравнению (3):

$$\tau = \bar{d}^2/2D_i^0 \quad (3)$$

По величинам \bar{d} и τ была определена по уравнению (4) скорость перескока иона в воде:

$$v = \bar{d}/\tau \quad (4)$$

Нами были построены политермы: D_i^0 -Т, \bar{d} -Т, τ -Т, v -Т. Из проведенного анализа полученных данных установлены интересные закономерности:

1. С ростом температуры \bar{d} для большинства рассматриваемых ионов растет. Исключение составляют катионы Li⁺ и N(C₄H₉)₄⁺. Для этих ионов \bar{d} с ростом температуры падает.
2. С ростом температуры время перескока для изученных ионов падает.
3. Для ионов Li⁺, Na⁺, N(CH₃)₄⁺, N(C₂H₅)₄⁺, N(C₃H₇)₄⁺, N(C₄H₉)₄⁺, Ag⁺ величина \bar{d} больше кристаллографического (структурного) радиуса, в то время как для ионов Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, CNS⁻, ClO₄⁻, I⁻, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ она меньше

последнего. Этот факт согласуется с сольватируемостью ионов по Самойлову [4]. Положительно сольватируемые ионы имеют большую длину перескока, а отрицательно сольватируемые ионы наоборот – меньшую по сравнению со структурным (кристаллографическим) радиусом.

4. Положительно сольватируемые ионы имеют несколько большее время перескока, чем отрицательно сольватируемые.

5. С ростом температуры скорость перескока для всех ионов в воде увеличивается. Наименьшая скорость у катионов $N(C_4H_9)_4^+$ и Li^+ (2,17 м/с и 8,64 м/с) при 298,15 К соответственно.

6. При температуре $\sim 50^\circ C$ для катиона K^+ \bar{d} равно величине его кристаллографического радиуса, что соответствует температуре перехода от отрицательной сольватации к положительной [5].

Таким образом, разность $\Delta = \bar{d} - r_{кр}$ может быть использована в качестве критерия отнесения ионов к положительно ($\Delta > 0$) и отрицательно ($\Delta < 0$) сольватируемым.

[1] Ларионов Э.Г. Изв. СО АН ССР, Сер. хим., - 1976. - №5. - с. 3-9.

[2] Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарева // Из-во Спец. лит., - 1983, -232 с.

[3] Эткинс П., Физическая химия, – М: Мир, т.2, 1980.– 581с.

[4] Самойлов О.Я., Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М. Изд. АНССР, 1957. – 179с.

[5] Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Из-во Химия, Л., 1973.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВАКУУМЩІЛЬНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ ПРИПОЇВ ДЛЯ НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ

Левченко Н.О., Воронов Г.К.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
natashalevchenco@gmail.com

Найбільш поширеною проблемою, що часто зустрічаються при розробці електрофізичної апаратури є одержання міцних та водночас вакуумщільних метал–скляних з'єднань. Головна вимога тут – близькість температурних коефіцієнтів лінійного розширення (ТКЛР) металу й скла, і існує цілий ряд стекел, що розроблені спеціально для цих цілей. Головним чином для спаювання скла та металів, зокрема деталей з нержавіючої сталі, використовуються стекла в системах $\text{SiO}_2\text{--R}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--PbO}$; $\text{SiO}_2\text{--R}_2\text{O--R}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$; $\text{ZnO--R}_2\text{O}_3\text{--RO--P}_2\text{O}_5$, $\text{PbO--Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$.

Окрему групу матеріалів, що утворюють вакуумщільні спаї між високолегованими сталями, займають склокристалічні цементи. У таких матеріалів при термообробці спочатку відбувається розтікання вихідного скла, а потім кристалізація. Вони служать для споювання різних стекел один з одним, з керамікою й металом, а також метала з металом. Ними можна спаювати матеріали з різними коефіцієнтами лінійного розширення при невеликих напругах у спаї. Головними перевагами склокристалічних цементів є висока теплостійкість і механічна міцність. Створено цілий клас таких матеріалів з температурами кристалізації від 420 до 850°C і, відповідно, з максимальною температурою експлуатації від 420 до 750°C.

В роботі було розглянуті плавкосні властивості склоприпоїв синтезованих в системах $\text{PbO--ZrO}_2\text{--R}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ та $\text{PbO--ZnO--R}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, що кристалізуються після спаювання при подальшій термообробці. Ці склоприпої повинні відповідати наступним вимогам: мати температуру спаювання не вище за 500°C, високу адгезійну та змочувальну здатність до нержавіючої сталі марок 12X18H10T чи AISI 430 при температурах спаювання та ТКЛР у межах 90-110·10⁻⁷ град-1.

Визначено, що одержані стекла не кристалізуються відразу після нагріву та до температур спаювання, мають достатню змочувальну здатність та утворюють рівномірний спай без погіршення механічної міцності. Склоприпої кристалізуються після спаювання при температурах 400-450 °C впродовж 30-40 хв. Наявність та характер утворення кристалічної фази в стекла оцінювали за допомогою рентгено-фазового аналізу. Дані РФА свідчать, що кристалічна фаза переважно представлена кристалічними сполуками плюмбуму, бору та цинку. Утворення кристалічної фази суттєво зменшує газопроникність стекел – встановлена вакуумщільність дослідних склоприпоїв становить 10⁻⁶ Па.

Можна зробити висновок щодо придатності вказаних стекел, як основи для одержання склокристалічних цементів при спаюванні нержавіючої сталі.

НІТРАТНІ ТА ХЛОРИДНІ РОЗПЛАВИ ЯК СЕРЕДОВИЩЕ ДЛЯ СИНТЕЗУ ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ ТИТАНУ

Лівицька О.В., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
oksanalivitska@gmail.com

Складні фосфати титану та лужних металів мають перспективи застосування в різних галузях сучасної техніки, які безперервно розширюються в міру отримання нових сполук та вивчення їх властивостей. Зокрема, KTiOPO_4 завдяки нелінійно-оптичним властивостям, низькій діелектричній проникності в області високих частот, температурній й механічній стійкостям і відносно невисокій вартості отримання, застосовується як елемент лазерної техніки, мікро- та оптоелектроніки [1-3].

Найбільш поширеними методами одержання подвійних фосфатів титану є розчин-розплавна кристалізація або гідротермальний синтез [4, 5]. Однак, відомо, що умови одержання матеріалу часто впливають на його практично важливі властивості. Тому актуальним залишається пошук нових підходів для одержання зазначених сполук з необхідними характеристиками.

В даній роботі представлено результати дослідження особливостей синтезу складних фосфатів титану в нітратних і хлоридних розплавах лужних металів. Встановлено та оцінено основні переваги застосованого підходу, а саме: пониження температури взаємодії між вихідними компонентами, скорочення часу синтезу, можливість впливу на розміри кристалітів шляхом варіювання умов експерименту.

Взаємодію досліджували у системах $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2\text{-MNO}_3(\text{MCl})$ (мольне співвідношення $\text{P/Ti} = 2$) та $\text{MPO}_3\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2\text{-MNO}_3(\text{MCl})$ ($\text{P/Ti} = 3$) ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) за температур 400-420 °С (нітратне середовище) або 800-810 °С (хлоридне середовище). Вихідні компоненти повільно нагрівали до вказаної температури і витримували в ізотермічних умовах кілька годин. Після охолодження до кімнатної температури кристалічні фази відмивали від розчинних солей теплою водою. Синтезовані сполуки охарактеризовано з використанням методів порошкової рентгенографії, інфрачервоної спектроскопії та оптичної мікроскопії.

Фазовий аналіз одержаних зразків показав, що їх склад визначається лише природою лужного металу і не залежить від вихідного мольного співвідношення P/Ti . Загальною закономірністю для літійвмісних систем є формування Li_3PO_4 та незначної кількості TiO_2 , що утворюється в результаті розкладу вихідного $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$.

У натрій- і калійвмісних системах формуються складні фосфати $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$ і KTiOPO_4 , відповідно. При цьому тип сольового розплаву впливає лише на розміри кристалітів. Кристали, одержані з хлоридних флюсів, мають в 5-10 разів більші розміри, ніж ті, що синтезовані в нітратному середовищі. Це пояснюється частковим випаровуванням хлориду лужного металу із середовища взаємодії під час їх тривалого нагрівання, що сприяє концентруванню розплаву і росту кристалів.

З метою встановлення взаємовпливу присутності різних лужних металів у досліджуваних системах на формування кристалічних фаз взаємодію проведено на фоні суміші розплавлених хлоридів LiCl/NaCl, LiCl/KCl, NaCl/KCl у мольному співвідношенні 1:1. У випадку літію, незалежно від природи іншого лужного металу, формується ортофосфат літію, що свідчить про високу стабільність його матриці в умовах сольових розплавів. Для змішаних натрій-калійовмісних систем характерним є утворення KTiOPO₄. Слід відмітити, що розміри кристалітів останнього були в 3-5 разів більші, ніж відповідних одержаних при використанні KCl.

Таким чином, результати проведеного дослідження свідчать, що розплави нітратів і хлоридів лужних металів, а також їхні комбінації можуть успішно використовуватись для одержання монофазних фосфатів Na₄TiO(PO₄)₂ і KTiOPO₄, розміри кристалітів яких можна регулювати шляхом варіації типу сольового розплаву одного або декількох лужних металів.

- [1] W. Wang, Z. Cong, X. Chen, X. Zhang, Z. Qin, G. Tang, N. Li, C. Wang, and Q. Lu, Terahertz parametric oscillator based on KTiOPO₄ crystal / *Optics Letters*, 2014, V. 39, Is. 13, pp. 3706-3709.
- [2] C.W. Thiel, Y. Sun, R.M. Macfarlane, T. Böttger and R.L. Cone, Rare-earth-doped LiNbO₃ and KTiOPO₄ (KTP) for waveguide quantum memories / *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2012, V. 45, Is. 12, pp. 1-15.
- [3] R.C. Pooser and O. Pfister, Observation of triply coincident nonlinearities in periodically poled KTiOPO₄ / *Optics Letters*, 2005, V. 30, Is. 19, pp. 2635-2637.
- [4] E. Gharibshahian, M.J. Tafreshi and M. Fazli, Growth of KTiOPO₄ crystals by flux technique and their characterization / *Indian J. Pure Appl. Physics*, 2009, V. 47, pp. 356-361.
- [5] C. Zhang, Z. Hu, L. Huang, W. Zhou, Z. Lu, G. Zhang, Y. Liu, Y. Zou, F. Lu, H. Hou, S. Qin, H. Zhang, L. Bai, Growth and optical properties of bulk KTP crystals by hydrothermal method / *J. Crystal Growth*, 2008, V. 310, pp. 2010–2014.

**ВЗАЄМОДІЯ У РОЗЧИН-РОЗПЛАВАХ СИСТЕМ
 $K_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ ($M^{III} - Al, Bi; M^{II} - Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn$)**

Лівицька О.В., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
olhalivitska@gmail.com

Складні фосфати лужних і полівалентних металів проявляють широкий спектр практично важливих фізико-хімічних характеристик, що передбачає створення на їх основі ефективних функціональних матеріалів для різноманітних галузей (оптики, каталізу, електроніки тощо). Одним із найпоширеніших методів синтезу таких сполук є кристалізація багатокомпонентних розчин-розплавів, використання якого дозволяє встановлювати взаємовплив природи різновалентних металів на фазоформування у системі.

У роботі представлено результати дослідження кристалізації розчин-розплавів систем $K_2O-P_2O_5-M^{III}_2O_3-M^{II}O$ ($M^{III} - Al, Bi; M^{II} - Mg, Ca, Sr, Co, Ni, Zn$) (за змінних мольних значень $K/P = 0.85-1.30$ і фіксованих $M^{II}/M^{III} = 1.0$, $M^{III}/P = 0.30$) у діапазоні температур $1000-680^\circ C$. Зафіксовано вплив природи двовалентного металу на склад одержаних фосфатів. А саме, при кристалізації розчин-розплавів систем $K_2O-P_2O_5-Al_2O_3-M^{II}O$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Zn$) встановлено умови формування подвійних ортофосфатів $K_2M^{II}P_2O_7$ ($K/P > 1.0$) та області склування ($K/P = 0.85$). При цьому вплив присутності йонів алюмінію у розплавах досліджуваних розрізів не проявляється.

У випадку кристалізації розчин-розплавів, що містили лужноземельні метали $K_2O-P_2O_5-Al_2O_3-M^{II}O$ ($M^{II} - Ca, Sr$) встановлено суттєво відмінний характер взаємодії, а саме – формування складних дифосфатів – $K_2M^{II}P_2O_7$ ($M^{II} - Ca, Sr$).

Аналіз одержаних результатів показав, що у випадку 3d-металів та магнію формування фосфатів $K_2M^{II}P_2O_7$, що належать до цеолітового сімейства сполук, кристалічний каркас яких побудовано з оксигенових тетраєдрів $M^{II}O_4$ та PO_4 , обумовлено можливістю йонів двовалентних металів перебувати у тетраедричному оксигеновому оточенні. А у випадку кальцію чи стронцію характерним є формування $M^{II}O_6$ -полієдрів, і стабілізація конденсованих типів фосфатних аніонів у складі сполук $K_2M^{II}P_2O_7$. Тому на фоні «невеликого» за розмірами алюмінію, формуються подвійні дифосфати лужноземельних металів. З метою встановлення впливу йонів тривалентного металу на формування кристалічних фаз за участю кальцію чи стронцію досліджено бісмутвмісні розчин-розплави. Встановлено, що на склад продукту кристалізації суттєвий вплив має співвідношення K/P у розплаві: формування $BiPO_4$ (у розрізі $K/P = 0.85$), $K_2M^{II}P_2O_7$ ($K/P = 1.0$) та їх співкристалізація при підвищенні лужності розплаву ($K/P > 1.0$).

Таким чином, аналіз представлених у повідомленні результатів дослідження взаємодії суміші оксидів $M^{III}_2O_3 + M^{II}O$ з калійфосфатними розплавами, встановив вплив природи двовалентного металу на формування

різних типів кристалічних матриць KMgPO_4 чи $\text{K}_2\text{MgP}_2\text{O}_7$, що визначається схильністю їхніх іонів перебувати у певному оксигеновому оточенні (MPO_4 – для магнію і 3d-металів чи MPO_6 – для кальцію та стронцію). При цьому прояв присутності іонів тривалентного металу у розплаві виявляється лише у випадку «великого» за розмірами – бісмуту (утворення BiPO_4). Формування сполук за участю обох присутніх у розплаві полівалентних металів очевидно обмежується природою калію.

Одержані кристалічні фази охарактеризовані з використанням методів порошкової рентгенографії, інфрачервоної спектроскопії та оптичної мікроскопії.

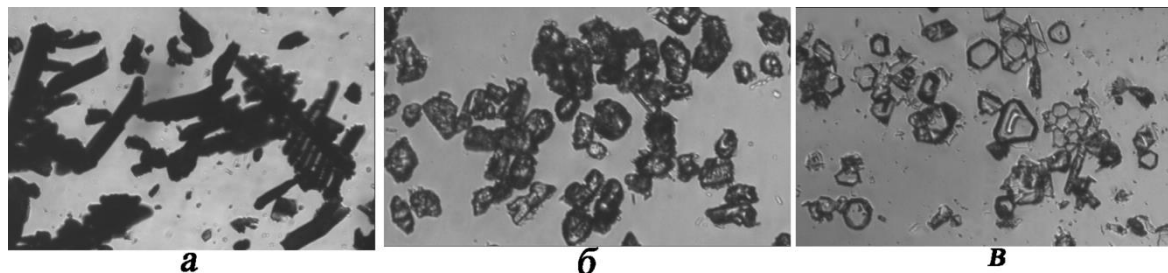


Рисунок. Мікрофотографії синтезованих складних фосфатів: KCoPO_4 (а), KZnPO_4 (б) та $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ (в).

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЛЁГКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Мирошникова К.О., Миронюк А.В.

Национальный Технический Университет Украины
«Киевский Политехнический Институт»,
03056 пр-т Победы, 37, г. Киев, Украина
kateoctober@gmail.com

Теплопроводность конструкционных материалов может быть существенно снижена при использовании пористых заполнителей. К ним относятся как минеральные материалы, такие как зола уноса, стеклянные микросферы, вспученный перлитовый песок, так и органические, например, гранулы пенополистирола.

Существенным преимуществом вспученного перлита как теплоизолятора является, во-первых, его невысокая себестоимость, а во-вторых, широкая доступность, чем не обладают остальные наполнители. Важными свойствами теплоизоляционных композиций на основе перлита является их способность к заполнению дефектов кладки, а также высокая адгезия к основанию. [1]

Разработка композиций, наполненных этим материалом, таким образом, является актуальной задачей. Целью представленной работы является оценка применимости существующих подходов к определению теплопроводности композитов для систем с пористыми наполнителями.

В качестве объекта исследования были выбраны композиции на основе водных эмульсий стирол-акрилового полимера с низкой температурой стеклования Osalcryl 23 NM с использованием, в качестве наполнителей перлита и зольных микросфер. Их коэффициенты теплопроводности составляют: 0,043-0,093 и 0,05-0,13 Вт/м·К соответственно.

Для определения эффективной теплопроводности исследуемых композиций в лабораторных условиях использовался метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. [2]

Полученные экспериментально значения плотности стационарного теплового потока для композиций со вспученным перлитом составляют – 793,65 Вт/м², а для композиций на основе стеклянных микросфер - 769,2 Вт/м².

Модель теплопроводности многослойной плоской стенки [3] описывает уравнение плотности теплового потока, полагая, что контакт между слоями настолько плотный, что температура на соприкасающихся поверхностях двух смежных слоев одинакова.

Характерной особенностью распространения теплоты при стационарном режиме является то, что плотность теплового потока не зависит от координаты, т.е. величина q для любого слоя стенки одна и та же. А так как коэффициент теплопроводности λ различен, то распределение температур - ломаная линия. Система уравнений плотности теплового потока для каждого слоя стенки (1):

$$\begin{cases} \dot{q} = \frac{\lambda_1}{\delta_1} (T_{cm \dots 1} - T_{cm 2}) \\ \dot{q} = \frac{\lambda_2}{\delta_2} (T_{cm 2} - T_{cm \dots 3}) \\ \dot{q} = \frac{\lambda_3}{\delta_3} (T_{cm 3} - T_{cm 4}) \end{cases} \quad (1)$$

Из этих уравнений температурные напоры в каждом слое (2-4):

$$T_{cm 1} - T_{cm 2} = \dot{q} \frac{\delta_1}{\lambda_1}, \quad (2)$$

$$T_{cm 2} - T_{cm 3} = \dot{q} \frac{\delta_2}{\lambda_2} \quad (3)$$

$$T_{cm 3} - T_{cm 4} = \dot{q} \frac{\delta_3}{\lambda_3} \quad (4)$$

Сложив, левые и правые части этих равенств, получим выражение (5):

$$\dot{q} = \frac{T_{cm 1} - T_{cm 4}}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{\delta_3}{\lambda_3}} \quad (5)$$

Для многослойной стенки, состоящей из n слоев, формула плотности теплового потока будет иметь вид (6):

$$\dot{q} = \frac{T_{cm 1} - T_{cm n+1}}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{\delta_i}{\lambda_i}} \quad (6)$$

Рассчитанные значения для вспученного перлита и стеклянных микросфер составили 788,0 и 762,9 Вт/м², что указывает на достаточно высокую точность метода.

Таким образом, результаты эксперимента указывают на применимость модели теплопроводности плоской стенки с учётом многослойности композита для прогнозирования теплоизоляционных свойств материалов на лёгких наполнителях.

[1] Панасюк М.В. Кровельные материалы. Практическое руководство. - Оформление: изд-во «Феникс», 2005.

[2] ГОСТ 7076-99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме.

[3] Манташов А.Т. Теплотехника. Часть I Термодинамика и теплопередача; Учебное пособие. – Пермь: Изд-во ПГСХА, 2009 – 184 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІШАНОЛІГАНДНОГО КОМПЛЕКСУ Nd(III) З АЛІЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ ТА АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ У РОЗЧИНІ

Мищенко А.М., Трунова О.К., Бережницька О.С.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
a.m.mishchenko@ukr.net

Комплекси лантанідів (Ln) з ненасиченими β-дикарбонільними сполуками належать до перспективного класу прекурсорів для створення люмінесцентних металополімерних матеріалів [1]. Одним з представників зазначеного класу лігандів є алілацетоацетат (аліл-3-оксобутаноат, alacac) – β-кетоестер, що містить ненасичений оксиалільний замісник. Методами ЕСП [2] та рН-потенціометрії [3] показано, що у водних та змішаних водно-органічних розчинах при рН = 5,5–7,0 утворюються катіонні біс-комплекси складу Ln(alacac)₂⁺, а подальше підвищення рН призводить до осадження гідросокомплексів. Останні не є перспективними вихідними речовинами для створення оптичних матеріалів, оскільки ОН-групи ефективно гасять люмінесценцію [4]. Один з варіантів вирішення цієї проблеми полягає в заміщенні гідроксильних груп шляхом одержання змішанолігандних комплексів (ЗЛК) з ацетилацетоном (acac).

Тому метою даної роботи є дослідження трикомпонентної системи Nd(III) – алілацетоацетат – ацетилацетон методом ізомольярної серії (ІМС). Умови проведення дослідження: CNd(III) = 0,009 моль/л, Calacac+acac = 0,027 моль/л, рН = 6,0±0,1, розчинник – 75%-й діоксан. Діаграму ІМС у координатах «положення максимуму смуги переходу 4I_{9/2} → 2P_{1/2} – склад» наведено на рисунку.

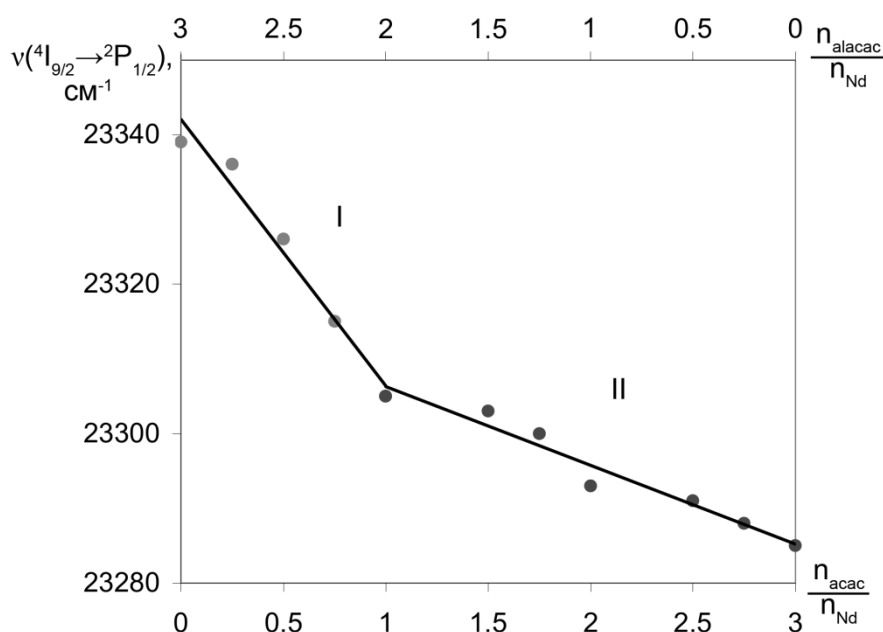


Рис. ІМС для системи Nd(III) – alacac – acac

На діаграмі спостерігаються дві прямолінійні ділянки, а точка перегину відповідає ЗЛК складу $\text{Nd}(\text{alacac})_2(\text{acac})$. Ділянка I відповідає утворенню ЗЛК за рівнянням:



а ділянка II – поступовому заміщенню двох аніонів alacac^- на два аніони acac^- з утворенням *трис*-ацетилацетонату неодиму ($\nu\{\text{Nd}(\text{acac})_3\} = 23285 \text{ см}^{-1}$, що узгоджується з літературними даними [5]). Величина нефелоксетичного зміщення на I ділянці ($\Delta\nu_1 = 34 \text{ см}^{-1}$) більша, ніж на II ділянці ($\Delta\nu_2 = 21 \text{ см}^{-1}$), оскільки на ділянці I загальна кількість лігандів, координованих з іоном Nd^{3+} , згідно з рівнянням (*) збільшується на один, а на ділянці II кількість координованих лігандів не змінюється. Якщо через δ_{alacac} і δ_{acac} позначити нефелоксетичне зміщення, викликане координацією одного аніона alacac^- і acac^- відповідно (інкременти зміщення), то на підставі даних діаграми ІМС можна записати: $\Delta\nu_1 = \delta_{\text{acac}}$, $\Delta\nu_2 = 2(\delta_{\text{acac}} - 2\delta_{\text{alacac}})$. Розв'язавши отриману систему, одержимо: $\delta_{\text{alacac}} = 12 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{acac}} = 34 \text{ см}^{-1}$.

Значна відмінність у розрахованих значеннях інкрементів зміщення може бути зумовлена різним характером координації лігандів. Згідно з [6] одержані результати свідчать про те, що аніон acac^- координується бідентатно через обидві карбонільні групи, а аніон alacac^- – монодентатно через один атом кисню кетонної карбонільної групи. Відмінність у координації аніона alacac^- може бути викликана перерозподілом електронної густини в молекулі аліацетоацетату внаслідок впливу атома кисню оксиалільного замісника.

[1] Berezhnytska O., Savchenko I., Denysova Z., Rusakova N., Fedorov Ya., Veligura L., Rogovtsov O., Trunova E. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **590**, 58 (2014).

[2] Мищенко А.М., Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Роговцов А.А. // *Журн. прикл. спектр.*, **81**, 817 (2014).

[3] Мищенко А.М., Бережницка О.С., Трунова О.К. // *Тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми гуманітарних та природничих наук»* (2015).

[4] Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. // *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 189 (2010).

[5] Давиденко Н.К., Горюшко А.Г., Яцимирский К.Б. // *Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов*, с. 58–75 (1978).

[6] Александрова Н.Н., Терновая Т.В., Мищенко В.Т., Костромина Н.А. // *Журн. неорг. химии*, **27**, 1401 (1982).

СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ТЕРМОЛИЗА КОМПЛЕКСОВ [Ge(L·H)(L)][FeCl₄], ГДЕ H₂L – ПИРИДИНОИЛГИДРАЗОНЫ 2-ГИДРОКСИАРИЛАЛЬДЕГИДОВ

Нарожная В.В., Шматкова Н.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская 2, 65026 Одесса, Украина
e-mail: nshmatkova@ukr.net

Ранее было показано, что при взаимодействии реагирующих компонентов в системах “GeCl₄ – никотиноил-(изоникотиноил)гидразоны 2-гидроксibenз-(H₂Ls) и 2-гидроксиафтаальдегидов (H₂Lnf) – CoCl₂ – CH₃OH” образуются разнометалльные тетрахлокобальтаты с комплексным катионом германия (IV) состава [Ge(Ls·H)₂][CoCl₄] и [Ge(Lnf·H)₂][CoCl₂] [1].

Цель данного исследования применить указанный метод “самосборки” для получения Ge(IV)-Fe(III) комплексов с указанными пиридиноилгидразонами, установить их состав и строение.

В результате были получены комплексы состава [Ge(Ls·H)(Ls)][FeCl₄] (β-N положение азота – I, γ – II) и [Ge(Lnf)(Lnf·H)][FeCl₄] (β – III, γ – IV), которые в свежеприготовленных растворах ДМФА являются двухионными электролитами.

На основании методов спектроскопии ИК и Мессбауэра, а также измерения магнитной восприимчивости установлено, что I – IV являются разнометалльными комплексами тетрахлокоферратов (III) (параметры спектров Мессбауэра и значения μэф (~5,9 М.Б) являются типичным для [FeCl₄]- с тетраэдрическим окружением). Компенсация отрицательного заряда происходит за счет комплексного катиона Ge (IV), в котором реализуется O(C-O)-N(CH=N)-O(Ph) – координация двух молекул лиганда, один из которых протонирован по экзохелатному атому азота N_{py}.

В ИК спектрах I – IV по сравнению с гидразонами отсутствуют полосы ν(OH), ν(C=O) и ν(NH), смещаются в низкочастотную область ν(C=N) и появляются колебания ν(Ge-O), ν(Ge-N).

Термолиз комплексов начинается в интервале 190-240 °С эндо-эффектом удаления 1 моль хлороводорода, что было доказано расчетами по ТГ и изотермическим выдерживанием I – IV при 230 °С с последующим анализом твердых остатков и качественной реакцией на хлорид-ион выделяющихся газов

[1] Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Власенко В.Г., Левченков С.И. „Синтез и строение разнометалльных Ge-Co комплексов с пиридиноилгидразонами 2-гидроксиарилальдегидов”// X Всерос. конф. с междунар. учас. «Спектроскопия координационных соединений». – Туапсе, 2013. С. 113-114.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ НА ЦВЕТОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКЛОЭМАЛЕЙ

Шалыгина О.В., Одинцова А.П., Гаврилина Л.А.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
odincovaaleksandra@mail.ru

Стеклоэмалевые покрытия предназначены для защиты стальных деталей различных видов эмалированной продукции от разрушающего воздействия агрессивных растворов кислот и щелочей. Однако, кроме основного назначения, стеклоэмали должны обеспечивать эстетико-декоративные – цветовые и текстурные – характеристики готовых изделий. Следует отметить, что такие цвета, как черный и коричневый, получают за счет введения оксидов Fe^{n+} , Mn^{n+} , Cu^{n+} , Co^{n+} , Ni^{n+} и др., а цвета белых, бежевых, серых и др. пастельных оттенков – лишь при объединении двух процессов – окрашивания и глушения, за счет введения элементов-красителей и глушащих агентов – катализаторов кристаллизации. В качестве катализаторов кристаллизации традиционно применяют TiO_2 , SnO_2 , P_2O_5 , которые дают размер кристаллической фазы в пределах 1-10 мкм. Достижение заданных декоративных характеристик возможно за счет введения в состав стеклоэмали элементов-красителей и глушащих агентов для проектирования процесса направленной кристаллизации.

Окрашивание стеклоэмалевого покрытия может происходить по трем механизмам – ионному, молекулярному и коллоидному. При создании безгрунтовых стеклоэмалевых покрытий серой цветовой гаммы возникают проблемы обеспечения не только декоративных характеристик, но и прочности сцепления композиции стеклоэмаль – сталь. Прочность сцепления стеклоэмалевого покрытия с металлом обеспечивается введением комплексного активатора сцепления (КАС) состава CoO , NiO , CuO , MnO_2 и Fe_2O_3 . При этом существует необходимость минимизации внутренних напряжений в системе, накопление которых обуславливает наличие кристаллической фазы в эмали. Величина внутренних напряжений находится в зависимости от размера кристаллической фазы глушителя – уменьшение размера кристаллов определяет снижение внутренних напряжений. Поэтому в нашей работе был использован ионный механизм окрашивания стеклоэмали, т.е. за счет катионов металлов переменной валентности Fe^{n+} , Mn^{n+} , Cu^{n+} , Co^{n+} , Ni^{n+} , вводимых соответствующими оксидами на стадии варки в сочетании с глушащими агентами, которые при обжиге покрытия образуют микродисперсную кристаллическую фазу. Цветовые характеристики при таком механизме достигаются за счет одновременного протекания процессов окрашивания и глушения при обжиге покрытий. Сущность данного способа заключается в создании составов фритт, содержащих в качестве красящих агентов катионы металлов переменной валентности, а также компоненты, вызывающие микродисперсную кристаллизацию. Размер кристаллов более 1 мкм обеспечивает требуемую заглушенность стеклоэмалевых покрытий, однако

негативно влияет на их прочность сцепления, увеличивая внутренние напряжения в системе стеклоэмаль – сталь. Поэтому в ходе исследования в качестве глушащих агентов вводили соединения молибдена с целью получения в интервале обжига покрытий (820 – 840 °С) кристаллической фазы с размером кристаллов менее 1 мкм – молибдатов щелочноземельных металлов, в частности ВаМоО₄ и СаМоО₄.

Была синтезирована серия экспериментальных стеклоэмалевых фритт в системе RO – R₂O – В₂O₃ – SiO₂. В их состав входили КАС, который одновременно выступал активным окрашивающим комплексом (АОК). В качестве глушащего агента был введен МоО₃ в количествах от 1,25 до 5,0 мас. % с шагом 1,25 при постоянном содержании СаО и ВаО по 2,0 мас. %. Варка стеклоэмалевых фритт проводилась в шамотных тиглях в лабораторной печи. Максимальная температура варки 1250 °С в течении 15-20 минут, готовность расплава определялась пробой на нить. Полученную в результате резкого охлаждения фритту высушивали до постоянной массы, измельчали до порошка с размером частиц 5-60 мкм с одновременной его гидрофобизацией кремнийорганическими жидкостями. Безгрунтовые покрытия на стальных образцах, нанесенные по порошковой электростатической технологии (РОЕСТА), обжигали при температуре 820 – 840 °С в течении 4 мин. Полученные покрытия имели цветовые характеристики от серо-черного цвета до светло-серого, в зависимости от количества введенного МоО₃, образующего при взаимодействии с СаО и ВаО бесцветные кристаллы соответствующих молибдатов, равномерно располагающихся в объеме покрытия. При введении в состав фритты 1,25 мас. % МоО₃ цвет покрытия черно - серый. При увеличении его концентрации до 2,5 и 3,75 мас. %, покрытия приобретают более светлые оттенки серой гаммы цветов. При максимальном содержании МоО₃ 5 мас. % получены серо-голубые покрытия.

Рентгенофазовый анализ образцов, изготовленных из экспериментальных фритт в режиме получения покрытий, показал присутствие пиков интенсивности, соответствующих кристаллическим фазам ВаМоО₄ и СаМоО₄, а также широкую полосу (гало), которая характеризует наличие аморфной фазы. Петрографический анализ этих образцов показал отсутствие кристаллической фазы более 1 мкм для всех экспериментальных составов. Благодаря исследованиям образцов покрытий с помощью электронной микроскопии получены микрофотографии изображений вытравленной поверхности, подтверждающие размер кристаллов в диапазоне 0,5 – 0,8 мкм.

Таким образом, установлено, что регулирование концентрации глушащего агента МоО₃ в экспериментальных составах фритт позволяет контролировать цветовые характеристики покрытия за счет микродисперсной направленной кристаллизации ВаМоО₄ и СаМоО₄. Присутствие в составе КАС, АОК и глушащего агента, определяющих одновременное протекание процессов окрашивания и глушения позволяют получать безгрунтовые стеклоэмалевые покрытия с достаточной прочностью сцепления со стальной основой, а также заданными цветовыми характеристиками.

ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Одноволова А.М., Софронов Д.С., Десенко С.М., Брылева Е.Ю.
 ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
 пр. Ленина, 60, Харьков, Украина
sashka-2012@mail.ru

Оксиды железа находят широкое применение в качестве сорбционных материалов для извлечения тяжелых металлов и радионуклидов из водных растворов. В работе исследовано влияние условий получения (рН, природа аниона, Т) на морфологические характеристики частиц Fe₂O₃ и Fe₃O₄, а также проведено сравнение эффективности извлечения металлов из водных растворов частицами оксидов железа.

Установлено, что независимо от условий синтеза Fe₂O₃ из нитратных растворов формируются крупные массивные агломераты с размерами несколько десятков микрон, состоящий из сферических субмикронных частиц, с удельной поверхностью (S_{уд}) 140-150 м²/г. Введение хлорид ионов приводит к образованию кубических и овальных частиц с размерами 0,5-2 мкм и уменьшению S_{уд} до 30 м²/г. При осаждении магнитных частиц Fe₃O₄ во всех случаях наблюдается формирование частиц с S_{уд} порядка 120-130 м²/г. Показано, что в зависимости от условий осаждения частиц Fe₃O₄ характеризуются различной намагниченностью, что связано с особенностями формирования фазового состава. Наибольшей намагниченностью характеризуются частицы, полученные при повышенной температуре из разбавленных растворов. Основная фаза для таких частиц – магнетит.

Сорбционные свойства оценивали из модельных растворов содержащих металлы. Объем раствора 50 мл, масса сорбента 0,1г, температура 20°C. По параметру рН₅₀ для частиц Fe₂O₃ металлы можно расположить в ряд по возрастанию: Eu(рН₅₀3)>Ce(рН₅₀3,2)>Cu(рН₅₀3,5)>Zn(рН₅₀5)>Cd(рН₅₀6)>Co(рН₅₀7,5)>Mn(рН₅₀8). Для ионов Sr рН₅₀ не достигается вовсе. Для частиц Fe₃O₄ рН₅₀: Eu(рН₅₀3,5)>Ce(рН₅₀4,1)>Cu(рН₅₀4,3)>Zn(рН₅₀6,1)>Cd(рН₅₀6,8)>Co(рН₅₀7)>Mn(рН₅₀7,5)>Sr(рН₅₀8,5). Сорбционная емкость частиц оксидов железа приведена в табл. 1. Наибольшее влияние на сорбционные свойства оказывает удельная поверхность. Чем больше S_{уд}, тем выше сорбционная емкость.

Табл. 1. Описание процессов сорбции с помощью уравнения Ленгмюра

| Металл | Fe ₂ O ₃ (S _{уд} 150 м ² /г) | | | Fe ₃ O ₄ (S _{уд} 120 м ² /г) | | | Fe ₂ O ₃ (S _{уд} 30 м ² /г) | | |
|-----------|--|--------------------------|--------------------|--|--------------------------|--------------------|---|--------------------------|--------------------|
| | К | A _∞ , мг/г | R ² , % | К | A _∞ , мг/г | R ² , % | К | A _∞ , мг/г | R ² , % |
| Eu(рН5) | 0,007 | 21,3 | 89,85 | 0,024 | 19,7 | 92,97 | 0,015 | 9,51 | 95,05 |
| Ce(рН5) | 0,346 | 9,2 | 94,83 | 0,162 | 7,50 | 90,52 | - | - | - |
| Cu(рН5) | 0,029 | 15,7 | 94,12 | 0,039 | 11,6 | 93,57 | 0,103 | 9,20 | 83,80 |
| Co(рН6,5) | 0,017 | 18,69 | 94,64 | 0,013 | 17,30 | 92,30 | 0,048 | 6,87 | 99,56 |

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКОЛЛОИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ С АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Палаш А.К.^{1,2}, Кузнецова Т.О.², Евлаш В.В.², Панченко В.Г.¹, Калугин О.Н.¹

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Харьковский государственный университет питания и торговли
an.palash2012@yandex.ua

Производство и применение пищевых продуктов, обогащенных витаминами, необходимо и обусловлено изменениями условий жизни и труда населения, снижением энергозатрат и объемов пищи, при неизменной потребности в физиологически активных веществах. Внесение витаминов в соответствии с рецептурой часто не обеспечивает необходимое физиологическое действие после употребления продукта и может приводить к снижению биологической доступности и усвоения этих веществ. Так, например, при обогащении витаминами кондитерских изделий, в состав которых входят гидроколлоиды, часть витаминов может связываться этими структурообразователями, а при употреблении таких продуктов выводиться из организма.

Цель настоящей работы заключалась в определении взаимодействий желатина и модифицированного кукурузного крахмала с витамином С, внесенным в различных количествах.

Объектами исследования были модельные системы, содержащие желатин и модифицированный кукурузный крахмал (E1442) [1]. В каждую систему вводили витамин С в различных количествах. Для определения концентрации аскорбиновой кислоты в растворах с гидроколлоидами использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением жидкостного хроматографа «Миличром А-02» [2]. Концентрации витамина С в модельных растворах рассчитывались с учетом суточной потребности в этом витамине и внесения 1/3 от его суточной потребности в продукт. Соответственно, готовилась серия растворов, содержащих от 30 мг / 100 г до 50 мг / 100 г аскорбиновой кислоты.

На рис. 1 и рис. 2 приведены хроматограммы двух модельных растворов, содержащих 40 мг / 100 г витамина С и 2% желатин и 1.5% модифицированный кукурузный крахмал, соответственно. Чтобы исключить влияние гидроколлоидов при определении количества витамина С в модельных системах, проводили исследования хроматограмм растворов 2% желатина и 1.5% модифицированного крахмала без добавления аскорбиновой кислоты. В качестве стандарта использовали водный раствор, содержащий 10 мг/100 г витамина С.

Было установлено, что желатин и модифицированный крахмал взаимодействуют с аскорбиновой кислотой. Сорбционная емкость растворов 2% желатина и 1.5% модифицированного крахмала зависят от концентрации введенного витамина С. Минимальная сорбционная емкость 2% раствора желатина составляет 10% и соответствует введению в 40 мг / 100 г аскорбиновой кислоты, при большей концентрации сорбционная емкость

растет и при 50 мг / 100 г достигает 44%. Для 1.5% раствора крахмала минимальная сорбционная емкость 7% соответствует введению 40 мг / 100 г аскорбиновой кислоты.

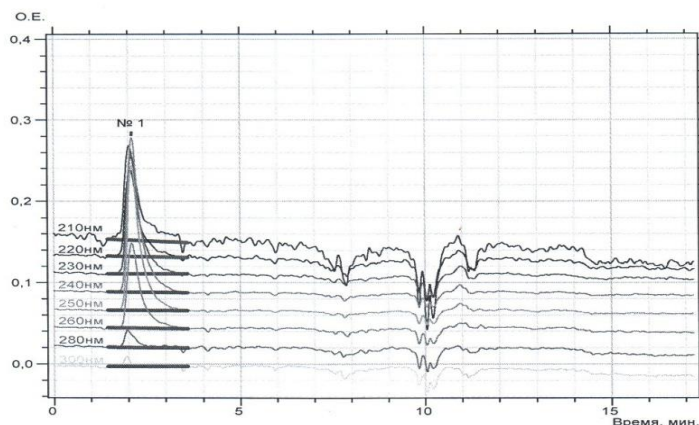


Рис.1. Хроматограмма 2% раствора желатина с $40 \frac{\text{мг}}{100\text{г}}$ витамина С

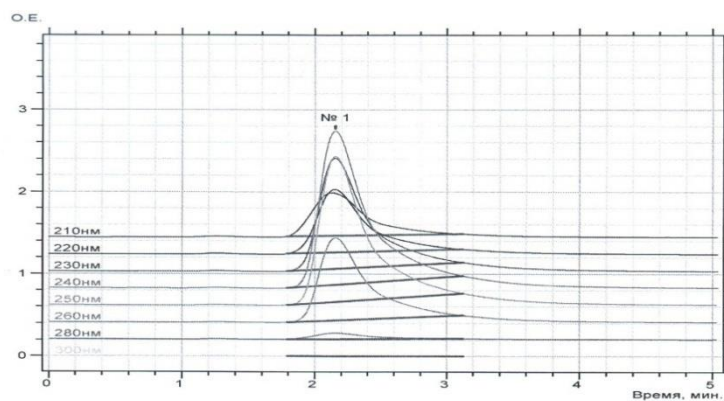


Рис.2. Хроматограмма 1,5% раствора модифицированного крахмала с $40 \frac{\text{мг}}{100\text{г}}$ витамина С

Результаты исследований свидетельствуют о необходимости учета взаимодействия витаминов с гидроколлоидами при получении продуктов питания с повышенной физиологической ценностью.

- [1] Справочник по гидроколлоидам / Г.О. Филлипс, П.А. Вильяме (ред.). Пер.с англ. под ред. А.А. Кочетковой, Л.А. Сарафановой.- СПб.:ГИОРД, 2006.-536 с.
- [2] Л.А. Кожанова Определение водо-жирорастворимых витаминов в поливитаминных параметрах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Л.А. Кожанова, Г.А.Федорова, Г.И. Барам // Жур. аналит. химии.-2002 .-Т.57, №1, с.49-54

КАРБИДКРЕМНИЕВАЯ ФУТЕРОВКА АГРЕГАТОВ ДЛЯ ПЛАВКИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕФОРМОВАННЫХ SiC ОГНЕУПОРОВ

Панасенко М.А., Семченко Г.Д., Старолат Е.Е.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
sgd.ceram@mail.ru

Для производства неформованных огнеупоров в настоящее время чаще используют композиции Al_2O_3 -SiC-C, которые применяют для изготовления футеровок тепловых агрегатов в черной металлургии. В цветной металлургии из этих компонентов при изготовлении футеровки можно использовать только карбид кремния как основной наполнитель масс и Al_2O_3 в качестве спекающей добавки плохо спекающегося при обычных условиях карбида кремния. Но, надо отметить, что футеровки из неформованных огнеупоров, не подвергаются предварительному обжигу, что ставит разработчиков таких материалов в определенные рамки: надо обеспечить спекание футеровки из предложенной композиции во время разогрева и службы агрегата, гарантируя создание заданных физико-механических свойств и структуры

Al_2O_3 -содержащие материалы являются спекающей добавкой для порошка тугоплавкого карбида кремния. Учитывая то, что футеровки из неформованных огнеупоров изготавливаются методом трамбовки, а их спекание протекает в процессе нагрева и службы теплового агрегата, целесообразно использовать такие спекающие добавки, которые могут гарантировать спекание и создание заданных структур при низких температурах.

При эксплуатации огнеупоров в тепловых агрегатах цветной металлургии, происходит их насыщение оксидами, сульфидами и сульфатами железа и цветных металлов, а также кремнеземом, поэтому материал футеровки должен обладать высокой устойчивостью к коррозии. Насыщение огнеупоров расплавленными компонентами шихты, колебания температуры по толщине футеровки вызывают попеременно кристаллизацию и плавление образующихся соединений с последующим образованием микротрещин и проникновением в них новых порций расплава. Ослабление структуры способствует выкрашиванию и вымыванию материала футеровки в шлаковую ванну. Поэтому материал футеровки должен обладать высокой устойчивостью к корродирующему воздействию компонентов плавки. В обычно используемых в цветной металлургии периклазохромитовых огнеупорах формируется поровая структура, препятствующая его насыщению корродирующими компонентами. Но в последние годы для футеровки металлургических агрегатов для плавки меди, особенно за границей, предпочтение отдают карбидкремниевым материалам. Важно установить, как действуют различные представители Al_2O_3 -содержащих спекающих добавок на структуру и формирование пористости матрицы карбидкремниевого материала при низких температурах разогрева агрегата до 1350 °С. Разработка технологии неформованных

карбидкремниевых огнеупоров, стойких к действию меди, представляет значительный практический интерес.

Целью работы являлось получение КМ по технологии неформованных огнеупоров из порошка карбида кремния с использованием золь-гель связующего и Al_2O_3 -содержащих спекающих добавках. В качестве Al_2O_3 -содержащих добавок предложено использовать электрокорунд, технический глинозем, дистен-силлиманитовый концентрат, гидроксид алюминия. Для улучшения спекания добавки измельчали, в том числе с применением в качестве модифицирующей добавки алкоксида кремния в виде тетраэтоксисилана или этилсиликата. Установлено, что открытая пористость образцов при использовании малого количества электрокорунда и гидроксида алюминия после обжига при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ близка и находится в интервале 21-22 % (рис.1).

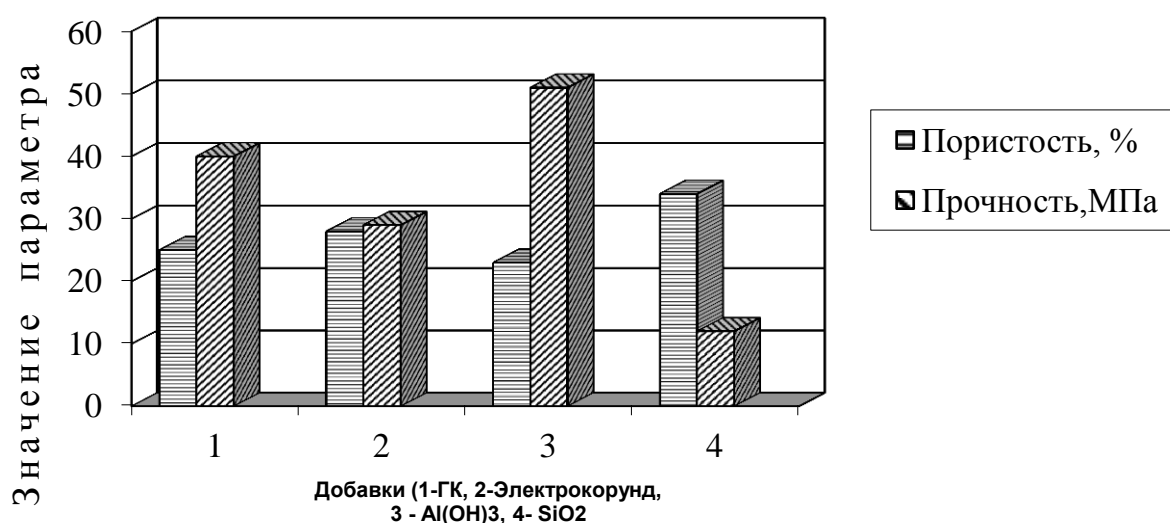


Рис.1. Зависимость открытой пористости и прочности при сжатии от вида спекающей добавки

Использование золь-гель процесса и механосинтеза позволяет синтезировать при более низких температурах тугоплавкие соединения, в том числе бескислородные, и создавать из них нанокomпозиционные материалы, регулируя химические процессы структурирования на молекулярном уровне. При измельчении порошков происходит механо-химическая активация поверхности зерен, в результате чего образуется аморфный слой, свойства которого отличаются от свойств неизмельченного порошка электрокорунда. Структурные нарушения кристаллической решетки корунда значительны, кроме этого наблюдается механо-химический синтез муллита, зародыши которого могут расти при повышении температуры и армировать корундовую прослойку вокруг зерен карбида кремния при спекании, улучшая структуру и свойства материала.

СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ(IV) С НЕКОТОРЫМИ ДИАМИНОКАРБОНОВЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

Пирожок О.В., Афанасенко Э.В., Чебаненко Е.А.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
lborn@ukr.net

Интерес к изучению комплексообразования полидентантных хелатообразующих лигандов, к которым относятся диаминокарбонные комплексоны, вызван их способностью связывать различные металлы в устойчивые комплексы, что в аналитической химии, медицине и токсикологии. Ранее на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И.И. Мечникова был получен и структурно охарактеризован комплекс германия(IV) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (H₄Edta) [Ge(OH)(HEdta)]·H₂O [1].

Одним из основных направлений модификации диаминофрагмента H₄Edta является увеличение числа углеводородных звеньев между атомами азота (пропилен-1,3-диаминтетрауксусная кислота, H₄Pdta) и введение в него гидроксогруппы (2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетрауксусная кислота H₅Hpdt). В данной работе взаимодействием диоксида германия с указанными лигандами получены комплексы [Ge(Pdta)] и H₂[Ge(Hpdt)(OH)(H₂O)]·H₂O, определены их состав, свойства и строение методами элементного и рентгеноструктурного анализов, термогравиметрии, ИК-спектроскопии.

В комплексе [Ge(Pdta)], каждый атом Ge связывается с двумя атомами N и четырьмя атомами O всех карбоксилатных групп Pdta⁴⁻. Следует отметить, что это - первый пример комплексоната Ge(IV), в составе которого отсутствует координированная с атомом германия гидроксогруппа.

В ИК-спектре комплекса с H₅Hpdt была обнаружена полоса $\delta(\text{GeOH})=880 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о том, что германий входит в его состав в гидролизованной форме. Расщепление полосы $\nu(\text{CH})$ (3000 и 2990 см^{-1}) и наличие $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1636 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{OH}) = 3460 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1700 \text{ см}^{-1}$ (COOH группы), $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) = 1686 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}) = 1393 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$ алколятного типа при 1050 см^{-1} позволяет сделать вывод, что КЧ германия(IV) равно шести реализуется за счет четырех валентных связей с гидроксогруппой, депротонированными двумя карбоксильными и одной гидроксильной группами лиганда, а также двух координационных связей с молекулой воды и атомом азота лиганда. Две карбоксильные группы и один атом азота лиганда остаются не связанными, они координируются ко второму металлу при образовании гетерометаллических комплексов с 3d-металлами [(H₂O)(OH)Ge(μ -Hpdt)Cu(H₂O)]·3H₂O и [(OH)Ge(μ -Hpdt)Zn(H₂O)₂]₂.

[1] Сейфуллина И. И., Баталова Т. П., Школьникова Л. М. и др. // Коорд. химия. 1991. Т.17. С.795.

ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ ПОГЛОТИТЕЛЬНОГО РАСТВОРА МЫШЬЯКОВО-СОДОВОЙ СЕРООЧИСТКИ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Похилко А.В., Банников Л.П.

ГП «Украинский государственный научно-исследовательский
углехимический институт (УХИН)»
pokhylko.anna.v@gmail.com

Показатель активности рабочего раствора является важным параметром для всех способов жидкостной окислительной сероочистки.

Исследования влияния примесей коксового газа на активность поглотительного раствора мышьяково-содовой сероочистки можно проводить по методике определения условной активности [1]. Установлено, что мешающее действие органических примесей снижает активность поглотительного раствора примерно в 1,2 – 1,4 раза. Аналогичные выводы сделаны в работе [2], с помощью методики определения условной активности установили влияние примесей (смола полукоксования, летучие фенолы, пиридиновые основания, автоклавная жидкость) на процесс мышьяково-содовой сероочистки.

В данной работе активность оценивали при помощи замера величины окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) раствора при регенерации, который отображает активность окислителей и восстановителей в соответствии с их природой и концентрациями [3].

В отличие от замеров pH раствора, измерения ОВП более сложны. Так, измерительный ОВП электрод при опускании в раствор (среду), в котором находятся обратные окислительно-восстановительные системы, приобретает потенциал. Скорость установки потенциала часто очень медленная и зависит от ряда факторов, главным из которых является окислительно-восстановительная емкость среды, то есть концентрации окисленных и восстановленных форм в растворе. С учетом особенностей установления потенциала мышьяково-содового раствора измерение проводили следующим образом: вначале устанавливали потенциал насыщенного рабочего поглотительного раствора, затем подсоединяли микрокомпрессор для продувки воздуха, при окислении раствора происходит закономерное повышение значения ОВП. В результате устанавливали потенциал насыщенного раствора и окисленного раствора.

Для исследования влияния загрязнений на активность в рабочий насыщенный раствор вносили добавки поглотительного масла и фенолов при продувке воздухом. В качестве добавки применяли рабочее поглотительное масло бензольного отделения ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» (плотность – 1070 кг/м³, содержание нафталина 6%), фенол кристаллический марки «ХЧ».

Время установления потенциала насыщенного раствора без добавок составляло ≈ 80 минут до значения «-245,1 мВ» и ≈ 20 минут при продувке воздухом до значения «-176,4 мВ» (рис. 1). Точность параллельных измерений составляла ± 7 мВ. Среднее значение ОВП потенциала, которое

устанавливается независимо от дозировки, при добавлении поглотительного масла составляет -133,3 мВ, или фенолов -193,5 мВ.

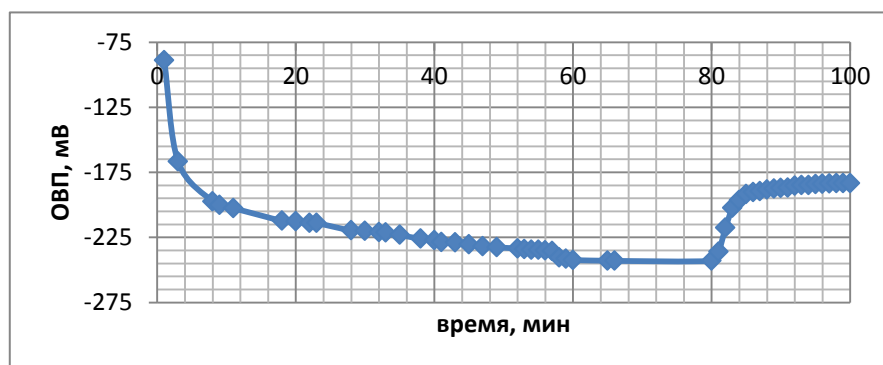


Рис. 1. Результаты измерений ОВП насыщенного раствора (1ая-80ая минуты) и последующего окисления воздухом (80 ая -100 ая минуты)

Результаты измерений показывают, что органические примеси (поглотительное масло) вызывает недоокисление раствора, так как ОВП потенциал сдвинут в более положительную сторону. Иначе действует фенолы, которые усиливают окислительные процессы. По литературным данным, подобное действие оказывает и пиридин. Таким образом, при продувке насыщенного раствора при добавлении фенола на 17 мВ ближе устанавливается потенциал регенерированного раствора, то есть добавление фенола способствует регенерации насыщенного раствора.

Определения мешающего действия загрязнителей поглотительного раствора при измерении ОВП является более информативным и менее трудоемким анализом, чем методика расчета условной активности по определению серии аналитических процедур по разделению на окисульфомышьяковые активные соединения и оксимышьяковые неактивные соединения.

[1] Л.Р. Грумберг, М.И. Щетинина Изучение причин ухудшения активности рабочего раствора цеха сероочистки // Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования. – Тематический отраслевой сборник №2. Москва: Металлургия, 1974. – с. 45-48.

[2] Нижегородцев В.И., Ульянов Б.А., Дошлов О.И. Влияние примесей на процесс регенерации мышьяково-содового раствора и их массспектрометрический анализ», Труды ИПИ, Серия химическая. – 1973. – С.220–224.

[3] Слюзар А.В. Хингидронный метод очистки газов от сероводорода. Влияние состава сероводородсодержащего газа на его очистку и регенерацию поглотительного раствора // 2011. Lviv Polytechnic National University Institutional Repository <http://ena.lp.edu.ua>

ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМІ Pb-S-Te

Пустовар О.В.¹, Філен М.Й.², Малаховська Т.О.², Сабов М.Ю.¹

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

²НДІ фізики та хімії твердого тіла

opustovar@e-mail.ua

Бінарні халькогеніди Плюмбуму знайшли широке використання в оптоелектроніці, сенсорній та лазерній техніці, є базовими середньо температурними термоелектричними матеріалами, а також є модельними об'єктами для фундаментальних наукових досліджень. Електрофізичні властивості бінарних PbS(Se,Te) визначаються складом речовини – відхилення від стехіометрії, дефектністю кристалічної підсистеми, яка виникає при певних технологічних умовах отримання та легування (тверді розчини). Тому, дослідження та отримання нових функціональних матеріалів на основі відомих бінарних PbS(Se,Te) не втрачають актуальності.

Останні дослідження системи PbS–PbTe вказують на високу термоелектричну ефективність матеріалів в цій системі. Однак, відомості щодо характеру фізико-хімічної взаємодії у потрійній системі Pb–S–Te є обмеженими. Система Pb–S–Te обмежується трьома перерізами евтектичного типу та формуванням у них двох з конгруентним характером плавлення – PbS та PbTe. Переріз PbS–PbTe відносяться до III типу діаграм за Розебомом, а при охолодженні спостерігається спінодальний розклад НРТР.

Наявність у системі Pb–S–Te двох бінарних конгурентних фаз обумовлює існування у ній двох квазібінарних перерізів. Згідно загальноприйнятих правил, однозначно квазібінарним є переріз PbS–PbTe, квазібінарність інших перерізів потребує експериментального дослідження. Квазібінарність другого перерізу встановлювали методом Гюртлера за даними фазового аналізу попередньо синтезованих зразків, що отримували прямим однотемпературним методом сплавленням PbS і Te та PbTe і S в молярному співвідношенні 1:1. На основі отриманих результатів встановлено квазібінарність перерізу PbS–Te.

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі PbS–Te проведено синтез 11 сплавів через кожні 10 мол.%. Отриманні зразки досліджувались методами ДТА, РФА та МСА. Встановлено, що переріз PbS–Te відносяться до евтектичного типу. Гілки первинних кристалізацій перетинаються у нонваріантній точці з координатами 3 мол.% PbS, 687 К (рівноважний процес $L \leftrightarrow Te + PbS$). Більшу частину діаграми займає область первинної кристалізації PbS. Межі граничних твердих розчинів у системі PbS–Te, при температурі гомогенізуючого відпалу (450 К) становлять менше 10 мол.%.

В результаті проведеного дослідження встановлено, що в системі Pb–S–Te наявні два квазібінарні перерізи: PbS–PbTe та PbS–Te, які належать до III та V типу діаграми за Розебомом.

КОНТРОЛЬ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ ПЛІВОК ZnS З ВОДНОГО РОЗЧИНУ ТРИНАТРІЙ ЦИТРАТУ МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

Созанський М.А., Шаповал П.Й., Ятчишин Й.Й.

Кафедра аналітичної хімії, Національний університет «Львівська політехніка»,
79013, Україна, Львів, вул. С. Бандери, 12.

sozanskyi.m@gmail.com

Для синтезу плівок цинк сульфідом методом хімічного осадження використовували свіжоприготовані розчини цинк хлориду ($ZnCl_2$), тринатрій цитрату ($Na_3C_6H_5O_7$), як комплексоутворювача, амоній гідроксиду (NH_4OH), і тиосечовини ($(NH_2)_2CS$). Молярна концентрація цинк-вмісної солі у робочому розчині змінювалася в межах від 0,01 М до 0,05 М, тринатрій цитрату від 0,03 М до 0,06 М, тиосечовини від 0,025 М до 0,25 М, час осадження – від 40 до 120 хв, температура – від 50 до 90 °С. Для підтримання $pH > 9,5$, необхідного для достатнього гідролізу тиосечовини в процесі осадження, додавали незначну, сталу кількість амоній гідроксиду. Осадження проводили на попередньо підготовані скляні підкладки площею 5,76 см².

Проведений рентгенофазовий аналіз зразка плівки (ДРОН-3.0, Cu-K α -випромінювання) підтвердив наявність фази сполуки ZnS в плівці у кубічній модифікації (рис. 1).

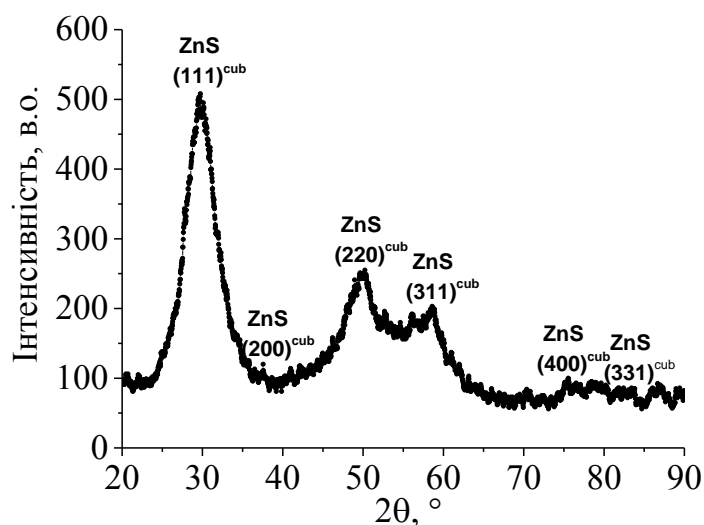


Рис. 1. Експериментальний профіль дифрактограми плівки ZnS, отриманої з використанням тринатрій цитрату.

Результати досліджень морфології поверхонь плівок ZnS на атомно-силовому мікроскопі (PEM-106И, «Селмі») показують, що вони є суцільними, повністю покривають поверхню і мають малу кількість поверхневих дефектів. Результати мікроаналізу отриманих покриттів, показують співвідношення Zn/S близьке до стехіометричного. За допомогою атомно-силової скануючої зондової мікроскопії (Solver P47 PRO, Росія) отримано тривимірні зображення і розраховано параметри морфології поверхонь плівок ZnS. Аналіз гістограм висот кристалічних зерен над загальною поверхнею плівок ZnS дозволяє

стверджувати, що вони є досить гладкими і щільно упакованими зернами однакового розміру.

Для контролю процесу осадження досліджували вміст цинку в плівках ZnS методом інверсійної вольтамперометрії (аналізатор TAlab "НПП Томьаналит", Росія). Для цього плівки ZnS розчиняли в точному об'ємі 0,1 М розчину хлоридної кислоти і методом добавок визначали концентрацію йонів Zn^{2+} . На основі отриманих даних розраховано масу цинку в плівках на 1 cm^2 (табл. 1), в залежності від концентрації у робочому розчині цинк хлориду, тринатрій цитрату, тіосечовини, часу і температури осадження.

З даних табл. 1, видно, що із збільшенням концентрації солі цинку в робочому розчині, тривалості і температури осадження, маса цинку у плівках зростає. Із збільшенням концентрації тіосечовини до 0,1 М – маса цинку у плівках також зростає, проте з подальшим збільшенням концентрації тіосечовини в робочому розчині, не супроводжується значними змінами вмісту цинку в плівках. Із збільшенням концентрації комплексоутворювача тринатрій цитрату – маса цинку у плівках зменшується.

Табл. 1. Значення маси цинку на 1 cm^2 у плівках ZnS від різних умов осадження.

| | | | | | | |
|--------------------|--|------|------|-------|-------|------|
| | C(ZnCl₂), М | | | | | |
| | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | |
| m (Zn), мкг | 4,76 | 5,67 | 7,75 | 8,86 | 10,35 | |
| | C(Na₃C₆H₅O₇), М | | | | | |
| | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | |
| m (Zn), мкг | 9,72 | 8,85 | 8,31 | 7,47 | 6,94 | |
| | C(NH₂)₂CS), М | | | | | |
| | 0,025 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,25 |
| m (Zn), мкг | 5,98 | 7,52 | 8,79 | 8,98 | 9,14 | 8,53 |
| | τ, хв | | | | | |
| | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | |
| m (Zn), мкг | 5,62 | 7,08 | 8,91 | 14,25 | 14,84 | |
| | t, °C | | | | | |
| | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | |
| m (Zn), мкг | 2,67 | 4,65 | 8,83 | 13,64 | 13,91 | |

Товщину плівок ZnS визначали профілометрично (ДЕКТАК ІА "SLOAN"). В залежності від умов осадження вона становила в межах від 30 до 85 нм. Співставлення зміни товщини і зміни маси цинку в плівках на 1 cm^2 при зміні умов осадження показує їх однаковий характер, що вказує на можливість використання методу інверсійної вольтамперометрії для контролю процесу хімічного осадження плівок ZnS у водних розчинах, а також для прогнозування отриманої товщини плівок ZnS. Проведені дослідження дають можливість оптимізувати параметри осадження тонких суцільних плівок ZnS методом хімічного осадження.

РОЗРОБКА ГІДРОФОБІЗУЮЧОЇ ДОБАВКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТУ ТА СУХИХ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ

Флейшер Г.Ю.¹, Булах О.В.²

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

²Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

watrushkoo@mail.ru

Одна з головних проблем, властива звичайному цементу – це висока гігроскопічність. У зв'язку з цим термін зберігання цементу в стандартних паперових мішках не перевищує декількох місяців. Потім цемент починає грудкуватися та втрачати марку, навіть при зберіганні у сухому приміщенні. Навідміну від звичайного цементу, гідрофобний цемент можна зберігати строком більше року без втрати його властивостей. Для отримання гідрофобного цементу в млин до цементного клінкеру додають гідрофобізатори.

Гідрофобізатори - це речовини, що містять полярні групи (-COOH, -OH) і неполярний вуглеводневий ланцюг. Гідрофільна група приєднується до активних центрів поверхні зерен, а гідрофобна, розташовується у бік навколишнього середовища. Таким чином ланцюги перешкоджають доступу вологи до цементу. Після замішування розчину сітка вуглеводневих ланцюгів руйнується і гідратація цементу відбувається без перешкод [1].

В даному дослідженні була розглянута проблема збільшення термінів зберігання цементу шляхом зменшення його гігроскопічних властивостей з одночасним мінімальним впливом на його основні властивості.

Для дослідження було обрано три добавки: перші дві – це добавки промислового виробництва (гідрофобізатор 1 і гідрофобізатор 2), третя (Д-149-2) – дослідна добавка, яка є продуктом переробки відпрацьованої соняшникової олії.

Для оцінки ефективності гідрофобізаторів була обрана методика дослідження кінетики поглинання вологи з повітря. Гідрофобізатори вводилися у вигляді водних розчинів до кульових лабораторних млинів і перемішувалися з цементом протягом 7 хв. Потім відбиралися наважки гідрофобізованих цементів по 10 г і поміщалися в ексікатор у середовище зі 100 %-ою вологістю [2]. Рекомендований час витримки зразків в ексікаторі 3-6 місяців. Якщо через 3-6 місяців вологопоглинання обробленого цементу буде в 2-4 рази менше за вологопоглинання звичайного цементу, то оброблений цемент можна вважати гідрофобним. Концентрації добавок підбиралися експериментальним шляхом, враховуючи рекомендації виробника.

Вологопоглинання розраховувалося за формулою:

$$W = \frac{m_i - m_0}{m_0} \cdot 100 \%$$

m_0 – початкова маса зразка, m_i – маса зразка через i -ий тиждень.

Результати розрахунку вологопоглинання цементів наведені в табл. 1.

Табл. 1. Вологопоглинання гідрофобного цементу

| Найменування добавки | Цемент | Гідрофобізатор 1 | | | | Гідрофобізатор 2 | | | | Д-149-2 | |
|--------------------------------------|--------|------------------|-------|------|-------|------------------|------|-------|------|---------|--|
| Концентрація добавки, мас. % | | | | | | | | | | | |
| | 0,00 | 0,20 | 0,35 | 0,50 | 0,20 | 0,35 | 0,50 | 0,04 | 0,08 | | |
| Вологопоглинання W, %, у віці, тижні | | | | | | | | | | | |
| 1 тиждень | 2,88 | 2,69 | 2,73 | 2,49 | 3,58 | 3,21 | 3,09 | 2,49 | 1,06 | | |
| 2 тиждень | 4,32 | 3,25 | 3,12 | 3,05 | 5,21 | 4,86 | 4,6 | 4,54 | 3,00 | | |
| 3 тиждень | 8,12 | 5,61 | 5,97 | 4,67 | 9,20 | 9,48 | 8,45 | 5,97 | 4,25 | | |
| 4 тиждень | 11,29 | 10,41 | 11,29 | 9,01 | 10,75 | 10,92 | 9,67 | 10,45 | 7,44 | | |

В таблиці 2 представлено як змінюється міцність на стиск цементу при додаванні гідрофобних добавок.

Табл. 2. Фізико-механічні показники гідрофобного цементу

| Найменування добавки | Гідрофобізатор 1 | | | | Гідрофобізатор 2 | | | | Д-149-2 | | | |
|-------------------------------------|------------------|------|------|------|------------------|------|------|------|---------|------|------|--|
| Концентрація добавки, мас. % | | | | | | | | | | | | |
| | 0,00 | 0,20 | 0,35 | 0,50 | 0,00 | 0,20 | 0,35 | 0,50 | 0,00 | 0,04 | 0,08 | |
| Міцність на стиск, МПа, у віці, діб | | | | | | | | | | | | |
| 1 доба | 13,5 | 17,0 | 14,0 | 11,8 | 19,0 | 13,5 | 14,0 | 9,8 | 17,4 | 15,0 | 15,9 | |
| 3 доба | 26,7 | 23,0 | 22,0 | 26,0 | 31,8 | 33,8 | 38,0 | 34,3 | 32,0 | 31,5 | 28,5 | |
| 28 доба | 47,3 | 40,0 | 40,5 | 48,8 | 47,0 | 40,3 | 39,3 | 37,5 | 42,4 | 41,5 | 40,6 | |

На основі дослідних даних можна зробити висновок, що промислові гідрофобізатори досить ефективні в межах концентрації 0,5 мас. %, в той час як дослідна добавка показує кращі результати при концентраціях порядку 0,08 мас. % і є більш ефективним гідрофобізатором, ніж промислові добавки.

[1] Рояк С.М. Специальные цементы: Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. [Текст]/ С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с.

[2] Флейшер Г.Ю. Оцінка ефективності методики визначення гідрофобності цементу [Текст]/ Г.Ю. Флейшер, О. Булах// Збірка тез доповідей учасників V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Україна, Київ, 2014. – С. 159.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СПИРТІВ ЯК МОДИФІКАТОРІВ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦЕМЕНТІВ У СКЛАДІ КОМПЛЕКСНИХ ХІМІЧНИХ ДОБАВОК

Флейшер Г.Ю.¹, Неїло А.Б.²

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

² Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

watrushkoo@mail.ru

В будівельному виробництві досить часто виникає потреба в інтенсифікації процесів тверднення цементного тіста в бетонних і розчинових сумішах з метою максимального підвищення міцності на стиск та для компенсації зниження міцності при введенні пластифікуючих добавок. З цією метою застосовуються добавки-прискорювачі тверднення.

Добавки-прискорювачі викликають сьогодні особливу зацікавленість з точки зору поєднання їх з високоефективними пластифікуючими добавками. Адже, застосовувані суперпластифікатори (наприклад, лігносульфонати) проявляють ефективність при досить високих концентраціях, за яких суттєво гальмується розвиток міцності, особливо в ранні строки тверднення. Тому, вводячи до складу суперпластифікаторів добавки-прискорювачі, можна усунути негативний вплив пластифікуючих добавок на міцність.

Раніше нами була запропонована добавка-пластифікатор на основі переробленої відпрацьованої соняшникової олії [1,2]. Вплив даної добавки на властивості цементу оцінювався за такими показниками: рухливість цементно-піщаного розчину (1:3) [3], нормальна густина цементного тіста [3], гідрофобність [4], міцність на стиск [3].

Табл. 1. Фізико-механічні показники пластифікованого цементу

| Вміст добавки Д, мас.% | Діаметр осадки міні- конусу, мм | Вологопогли- нання через 15 тижнів, % | Нормальна густина, % | Міцність на стиск, МПа, у віці, діб | | |
|------------------------------|---------------------------------------|---|-------------------------|--|------|------|
| | | | | 1 | 3 | 28 |
| 0,00 | 120 | 19,21 | 29,5 | 12,1 | 30,5 | 40,5 |
| 0,04 | 130 | 19,28 | 28,5 | 9,1 | 24,1 | 37,0 |
| 0,08 | 123 | 19,05 | 29,5 | 5,9 | 19,0 | 31,4 |
| 0,20 | 133 | 14,73 | 28,0 | 5,6 | 18,0 | 33,3 |
| 0,60 | 190 | 7,83 | 22,0 | 4,0 | 17,5 | 24,5 |
| 1,00 | 258 | 7,46 | 20,0 | 0,5 | 15,9 | 22,3 |

Позитивний вплив пластифікатора спостерігається в межах концентрацій 0,60-1,00 мас. %, за яких рухливість розчинової суміші збільшується в 1,6-2,2 рази, вологопоглинання зменшується в 2,5 разів, а нормальна густина зменшується всередньому в 1,4 рази. Одночасно з цим приблизно в 2 рази сповільнюється тверднення цементу. Тому було запропоновано ряд композицій на основі пластифікатора та модифікаторів з метою дослідження можливості прискорення тверднення цементу при введенні великої кількості

пластифікатора (0,6-1,0 мас. %). В якості модифікаторів застосовувалися спирти (Е – етанол, ІІ – ізопропанол, Г – гліцерин).

Табл. 2. Фізико-механічні показники цементу з комплексною добавкою

| Найменування композиції | Концентрація композиції, мас. % | Нормальна густина, % | Міцність на стиск, МПа, у віці, діб | |
|-------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------------------|------|
| | | | 3 | 28 |
| Д | 0,6 | 22,0 | 17,5 | 24,5 |
| | 1,0 | 20,0 | 15,9 | 22,3 |
| Д:Е (59:1) | 0,6 | 22,5 | 27,8 | 44,3 |
| | 1,0 | 20,5 | 25,7 | 43,0 |
| Д:ІІ (39:1) | 0,6 | 21,5 | 25,3 | 44,7 |
| | 1,0 | 20,5 | 26,6 | 35,9 |
| Д:Г (39:1) | 0,6 | 21,5 | 26,9 | 44,9 |
| | 1,0 | 20,5 | 28,6 | 39,9 |

При використанні спиртів вдалося збільшити міцність пластифікованого цементу в середньому в 2,5 рази при вмісті композиції 0,6 мас. % та в 1,5 рази при вмісті композиції 1,0 мас. % на 3 добу тверднення. На 28 добу міцність цементу з композиціями в середньому більша в 1,8 разів при вмісті 0,6-1,0 мас. %. Добавка спиртів до пластифікатора не вплинула на нормальну густину цементного тіста.

Таким чином, варіюючи вміст спиртів-модифікаторів у складі хімічної добавки, можна зменшувати негативний вплив пластифікуючих добавок на розвиток міцності цементів.

[1] Свидерский В.А. Использование отработанного растительного масла в качестве пластифицирующей добавки [Текст] / В.А. Свидерский, В.В. Токарчук, А.Ю. Флейшер // Техника и технология силикатов. Международный журнал по вяжущим, керамике, стеклу и эмалям, 2014. – Том 21, № 3. – С. 18-26.

[2] Fleysher A.U. Influence of the processed sunflower oils on the cement properties [online resource] / A.U. Fleysher, V.V. Tokarchuk, V.A. Sviderskiy // IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2015. – Vol. 71. – Access mode: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/71/1/012021;jsessionid=B2A8B432AD9B1E202A866071ECB32AC8.c5>.

[3] Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов [Текст] / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: «Высш. Школа», 1973. – 504 с.

[4] Флейшер Г.Ю. Гідрофобно-пластифікуюча добавка для цементів та бетонів [Текст] / Г.Ю. Флейшер, А.І. Василькович, А.Б. Неїло, О.В. Булах // Матеріали VII міжнародної науково-технічної web-конференції «Композиційні матеріали», Київ, Україна, 2014, березень-квітень. – С. 54-56.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКАРБОЛЛИДОВ

Чудак Д.М., Кравченко А.В.

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

Катион-радикальные соли (КРС) привлекают значительный интерес в связи с широким спектром их функциональных свойств. Эти низкоразмерные объекты проявляют разнообразные проводящие и оптические свойства, способны к образованию магнитоупорядоченных структур. Их электрофизические свойства могут радикально изменяться под действием температуры, давления и магнитного поля. Проводящие КРС на основе фульваленов – это слоистые структуры, в состав которых входят слои катион-радикалов и анионов. Наиболее перспективными на современный момент являются сложные анионные комплексы металлов и металлокарборановые комплексы с лигандом $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$ и его производными.

Электросинтезом в гальваностатическом режиме получены монокристаллы КРС производных фульваленов с анионами галогензамещенных дикарболлидов кобальта. Изучена их структура, оптические и электрофизические свойства. Проведено сравнение структурных и проводящих характеристик, влияние центрального иона и заместителей на параметры изоструктурных КРС.

Максимальной проводимостью в этом ряду обладают соединения катион-радикалов тетраметил-тетраселенофульвалена, что связано с соответствием катион-радикальной и анионной подрешеток. В КРС с одинаковым катион-радикалом, максимальной проводимостью обладают соединения с диамагнитным анионом $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^{-}$. Анионы дикарболлидов металлов негативно влияют на формирование в структуре КРС проводящих стопок тетратиофульвалена. Трансоидная конформация дикарболлид-лигандов в анионе, в отличие от цисоидной, является благоприятной для возникновения значительной проводимости КРС на основе фульваленов.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ и МЕДИ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСЧЕТНОГО МЕТОДА “Н-POINT STANDARD ADDITION METHOD”

Батрак А.С., Леонова Н.А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

leonovanata86@mail.ru

В химической практике порой приходится находить компромисс между, с одной стороны, достижением наилучших метрологических характеристик применяемого метода, и трудоемкостью, затратностью метода по ресурсам времени и прочего, с другой стороны.

Другой проблемой есть анализ многокомпонентных систем, составляющие которых обладают схожими характеристиками. В рамках спектрофотометрии такая проблема реализуется в перекрывании либо полном накладывании спектров поглощающих комплексов с определяемыми катионами металлов.

Опираясь на собственные результаты, а также итоги трудов других исследователей, метод, который в англоязычной литературе получил название “Н-point standard addition method” (HPSAM) [1], был использован в качестве расчетного для спектрофотометрического определения концентраций катионов металлов в трехкомпонентных системах (кобальт, никель, медь) в форме их окрашенных комплексных соединений с органическим реагентом 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (PAN-2). Поскольку образующиеся в результате комплексные соединения нерастворимы в воде, долгое время спектрофотометрическое определение было почти неразрывно связано с экстракционными методами. Однако, применение органических растворителей противоречит принципам «зеленой химии». Потому с развитием последней в практику стали внедрять растворы ПАВ (поверхностно-активных веществ) для солюбилизации образующихся гидрофобных комплексных соединений. В наших исследованиях использовались растворы анионного ПАВ додецилсульфата натрия (SDS или ДСН).

Для «нового» третьего компонента системы – катионов меди – были проведены предварительные испытания: определен состав образующихся комплексных соединений (1:1), что коррелируется с литературными данными [2]. Состав комплексных соединений, образованных катионами кобальта и никеля с PAN-2, 1:2. Получены градуировочные зависимости для растворов трех индивидуальных комплексов. Работали в кислотной среде с использованием стандартного буферного раствора с pH=4,01. Концентрация SDS в рабочих растворах составляла 10-кратный избыток по сравнению с его ККМ. Для перевода катионов металлов в одну, наименьшую степень окисления, использовали 10%-ный исходный раствор аскорбиновой кислоты.

Используемый нами расчетный метод HPSAM является модифицированным методом добавок [1]. Однако, в отличие от последнего, требует проведения операций измерения аналитического сигнала при двух длинах волн.

Кроме того, как утверждают авторы HPSAM, метод позволяет нивелировать влияние матрицы, однако не в состоянии устранить систематическую погрешность, связанную с присутствием других компонентов в системе [1]. Наибольшее преимущество HPSAM в устранении присутствия мешающего компонента и холостого раствора. В [3] описано успешное применение данного метода для решения трехкомпонентной задачи.

Определены пары длин волн для определения катионов металлов в рамках метода HPSAM. Рассчитаны искомые концентрации катионов металлов в модельных смесях с разными вариантами комбинации концентраций исследуемых компонентов. Максимальная погрешность измерения не превышала 10%. Большое значение величины погрешности определения может быть связано как с аппаратурными причинами, так и с методическими, поскольку аналитический сигнал получали в диапазоне длин волн 515÷630 нм с шагом 5 нм.

[1] Al-Sabha T.N. H-point standard addition method (HPSAM) in simultaneous spectrophotometric determination of binary mixtures: an overview / T. N. Al-Sabha, A. A. Bunaciu, H. Y. Aboul-Enein // *Applied spectroscopic reviews*. – 2011. – N 46. – P. 607-623.

[2] Иванов В.М. Гетероциклические азотосодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1982. – 232с.

[3] Hasani M. H-point standard addition method for simultaneous determination of Fe(II), Co(II) and Cu(II) in micellar media with simultaneous addition of three analytes / M. Hasani, L. Yaghoubi, H. Abdollahi // *Talanta*. – 2006. – Vol. 68, N 5. – P. 1528-1535.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В НЕФТЕПРОДУКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАВ

Безкровная Е.Ю., Юрченко О.И., Титова Н.П.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

alena_bezkrovnyay@mail.ru

На современном этапе технического развития нефть и продукты ее переработки являются источником основных видов жидкого топлива: бензина, керосина, реактивного, дизельного и котельного. Из нефти вырабатывают смазочные и специальные масла, кокс, консистентные смазки, нефтехимическое сырье – индивидуальные алканы (парафиновые углеводы), алкены (олефины) и арены (ароматические углеводы), жидкий и твердый парафин. Из нефтехимического сырья, в свою очередь, производят ряд важнейших продуктов для различных областей промышленности, сельского хозяйства, медицины и быта, такие как пластические массы, синтетические волокна, каучуки и смолы, текстильно-вспомогательные вещества, моющие средства, растворители, белково-витаминные концентраты, различные присадки к топливам, маслам и полимерам, технический углерод.

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.

Для определения меди в объектах различного вещественного состава широко используются различные методы определения в аналитической химии: атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный, хроматографический, масс-спектрометрия. Наряду со всеми методами определения меди и других тяжелых металлов, в том числе атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), является очень важной, так как имеет высокую точность, низкий предел обнаружения, высокую сходимость результатов, низкий уровень влияния мешающих компонентов.

В последнее время вопрос о повышении чувствительности становится все более важным. Исходя из этого, целью данной работы было изучить влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на аналитический сигнал атомно-абсорбционного определения меди. Для этого были взяты три ПАВ – ТВИН-20, БРИДЖ-35, ТРИТОН X-100 – в диапазоне определенных концентраций до и после критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Для ТВИН - 20: $0,5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$ (ККМ) $4 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; для БРИДЖ-35: $1 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$ (ККМ) $7 \cdot 10^{-5}$, $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л; для ТРИТОН X-100: $0,5 \cdot 10^{-4}$, $1,5 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$ (ККМ), $5 \cdot 10^{-4}$, $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Также было проведено исследование с ПАВ, концентрация которых достигла порядков 10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} моль/л. Концентрация меди была от $1 \cdot 10^{-4}$ до $10 \cdot 10^{-4}$ г/л.

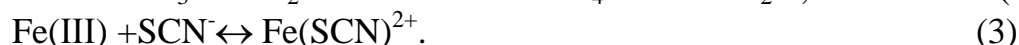
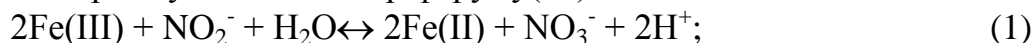
По результатам исследования было обнаружено, что максимальное повышение сигнала в 1,1 раз происходит при использовании неионогенного ПАВ ТВИН-20 с концентрацией $3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

ВПЛИВ АНІОНІВ ДЕЯКИХ МІНЕРАЛЬНИХ КИСЛОТ НА ШВИДКІСТЬ ПЕРЕБІГУ ФЕРУМ(III)-НІТРИТО-ТІОЦІАНАТНОЇ РЕАКЦІЇ

Бойченко Д. С., Трохименко О. М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
trohimenko@univ.kiev.ua

Ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакція ґрунтується на каталітичній дії йодиду на перебіг ферум(III)-нітритної та тіоціанато-нітритної реакцій, індикатором перебігу яких є надмір феруму(III):



На кінетику перебігу реакції, окрім концентрації компонентів реакції, температури та природи розчинника, може впливати також іонна сила розчину. Для швидкості перебігу реакцій у розчинах виділяють три принципово різних випадки: а) взаємодію між іонами з однаковими зарядами (у даному разі між SCN^- , NO_2^- і NO_3^-), яка прискорюється при збільшенні іонної сили ($z_A \cdot z_B > 0$); б) швидкість реакції між додатньо і від'ємно зарядженими часточками (у даному разі між Fe(III) і NO_2^-) зменшується при збільшенні іонної сили ($z_A \cdot z_B < 0$); в) на кінетику реакції між іоном і незарядженою молекулою іонна сила не впливає ($z_B = 0$). Ферум(III)-нітрито-тіоціанатна реакція належить до іонного типу, тому недотримання постійної іонної сили може призвести до зростання похибки визначення.

Визначення йоду у формі йодиду здійснюють при 313 К, оскільки за кімнатної температури швидкість реакції уповільнюється, а отже чутливість визначення знижується. Так, при 293 К при об'ємі розчину 10,0 см³ присутності 0,01 мкг I- реакція перебігає повільно і за 20 хв. $\Delta A = 0,20$ (рис. 1, крива 1). За цих же умов при 313 К реакція перебігає швидше і за 16 хв. $\Delta A = 0,50$ (крива 2), що є цілком достатнім для побудови градууювального графіка. Однак, використання додаткового обладнання для забезпечення сталих умов експерименту за температур, вищих за кімнатну, ускладнює визначення.

Мета роботи – дослідження впливу аніонів (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) мінеральних кислот на швидкість перебігу ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції та пошук на цій підставі оптимальних умов перебігу її за кімнатної температури.

Введення зростаючої кількості сульфат-іонів призводить як до зменшення виходу індикаторного комплексу FeSCN^{2+} , так і до уповільнення каталітичної реакції (криві 3–5) аж до практично повного її призупинення (крива 5). Поступове зменшення швидкості перебігу реакції зі збільшенням концентрації сульфат-іонів обумовлене не лише впливом іонної сили за рахунок доданої солі на коефіцієнти активності реагуючих часточок. Можливим є також схильність сульфату до комплексоутворення з ферумом(III).

Введення зростаючої кількості хлорид-іонів практично не впливає на вихід комплексу FeSCN^{2+} та прискорює каталітичну реакцію (криві 6–8) до

значень (крива 8) близьких до тих, що одержують при 313 К без добавок аніонів (крива 11).

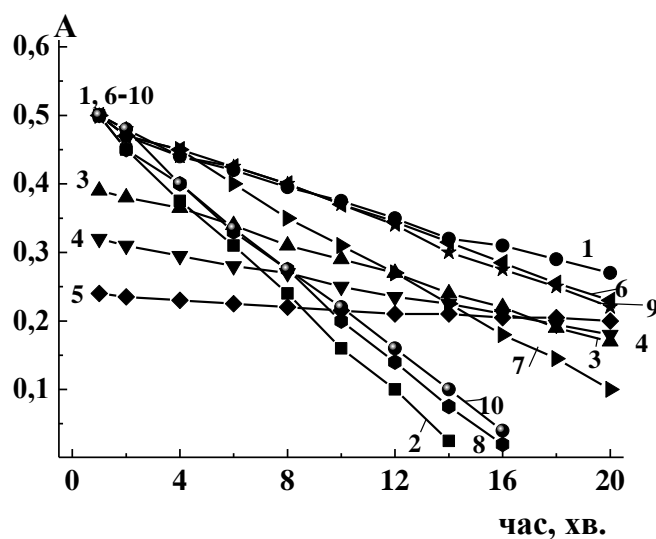


Рис. 1. Вплив аніонів деяких мінеральних кислот на швидкість перебігу ферум(III)-нітрито-тіоціанатної реакції.

Концентрації, М: $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 0,032; KSCN – $4,74 \cdot 10^{-4}$; NaNO_2 – $3,2 \cdot 10^{-4}$; HNO_3 – 0,48. Концентрації калієвих солей мінеральних кислот, М, сульфату: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,275; 4 – 0,5; хлориду: 1 – 0; 5 – 0,05; 6 – 0,5; 7 – 1,0; нітрату: 1 – 0; 8 – 0,5; 9 – 5,0. $V_{\text{розчинів}} = 10 \text{ см}^3$; 0,01 мкг I-; $\lambda_{\text{эф.}} = 490 \text{ нм}$, СФ-46

Зростаюча кількість нітрат-іонів не впливає на вихід індикаторного комплексу FeSCN_2^+ , але прискорює перебіг каталітичної реакції (криві 9, 10). Зі збільшенням концентрації нітрату реакція прискорюється, рівновага реакції (2) зміщується вправо. Нітрат – дуже слабкий комплексоутворювач і введення його зростаючої кількості призводить до прискорення перебігу досліджуваної реакції, як реакції між іонами з однаковими зарядами (у даному разі між SCN^- , NO_2^- і NO_3^-). Добавки хлориду і нітрату руйнують сульфатний комплекс феруму(III), що вводиться у систему у складі залізоамонійного галуноу.

На підставі отриманих експериментальних даних і відомостей з літератури можна припустити, що при додаванні солей мінеральних кислот відбуваються зміни в координаційній сфері тіоціанатних комплексів феруму(III), а отже є зміна редокс потенціалу системи. Це призводить до уповільнення чи прискорення досліджуваної окисно-відновної реакції, а отже, до необхідності дотримання однакового сольового фону як при визначенні йодиду, так і при побудові градувального графіка. Адже специфічною особливістю високозарядних іонів металів, у тому числі і феруму(III), є схильність до комплексоутворення і до можливості утворення у їхніх розчинах кількох хімічних форм, склад яких обумовлений природою та концентрацією фонових кислот і електролітів. Це є важливим не лише для координаційної, але й для практичної аналітичної хімії цих елементів, оскільки хімічний стан металів у розчині значною мірою визначає напрямок і ступінь перебігу аналітичних реакцій.

ПЕРЕДБАЧЕННЯ ЗДАТНОСТІ МОЛЕКУЛ ДО ЕЛЕКТРОСПРЕЙ-ІОНІЗАЦІЇ, ВИХОДЯЧИ З ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ДЕСКРИПТОРІВ

Буряк Є.І., Марков В.В.
ХНУ ім. В.Н. Каразіна
jeka9669jeka@mail.ru

В роботі побудовано модель, що дозволяє передбачити аналітичний сигнал електроспрей-іонізації амінокислот та їх естерів.

Електроспрей-іонізація базується на прикладанні високої напруги між капіляром з досліджуваною рідиною та зовнішнім електродом. У результаті формується так званий конус Тейлора з дрібних крапель розчину. Отриманий аерозоль зазвичай аналізується методом маспектроскопії.

Надзвичайно важливим є передбачення здатності органічних молекул іонізуватися за умов електроспрею. Це дозволить прогнозувати теоретичні значення меж виявлення та визначення аналітів а також створить передумови до цілеспрямованого отримання похідних, що легко іонізуються та можуть бути задовільно виміряні за допомогою маспектрометричного детектору.

В даній роботі використовуються дані про аналітичний сигнал 21 вільної амінокислоти або олігопептиду та п'яти похідних кожної з них: N-ацетиламінокислоти, її гомологів – похідних пропіонової, бутанової, гексанової кислот та поліетиленгліколю, за виключенням N-гексаноїлгліцилгліцину.

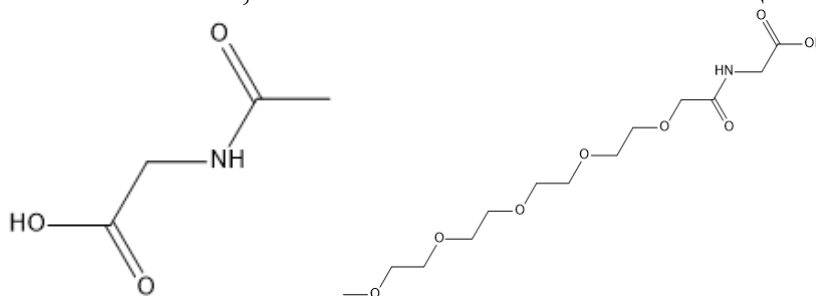


Рис. 1. N-ацетилгліцин та ПЕГ-похідне гліцину

Лінійна модель будувалася на базі дескрипторів, обчислених за допомогою програмного забезпечення DRAGON 5.5 [1]. Оскільки кількість теоретичних дескрипторів, доступних для обчислення, становить більше 3 тисяч, пошук найбільш інформативних становить складне математичне завдання. Для його вирішення було використано створене раніше програмне забезпечення [2], що дозволяє знайти вибрати оптимальну кількість найбільш інформативних дескрипторів для опису властивості молекули лінійними рівняннями.

Попереднє дослідження показало, що існує декілька лінійних залежностей лише з двох топологічних дескрипторів що дозволяє описати здатність молекули до іонізації з квадратом коефіцієнту кореляції 0.85, однак аналіз залежності вказує на значну нелінійність відгуку.

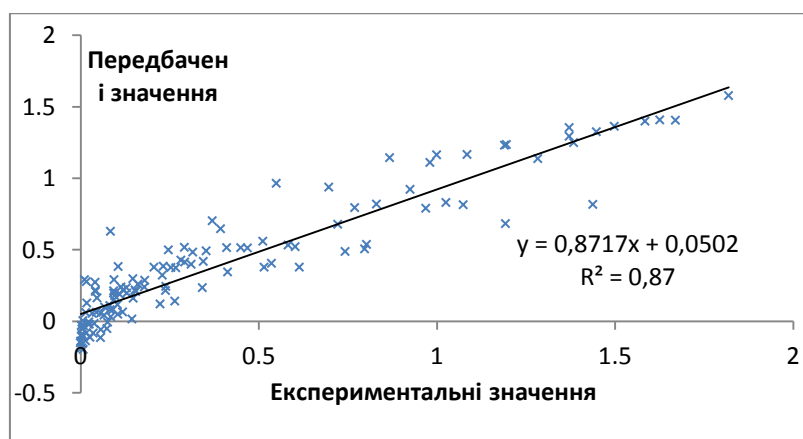


Рис. 2. Результати передбачення аналітичного сигналу

При використанні логарифму відгуку у якості величини, що моделюють було отримано наступне рівняння : $\text{Log ESI} = (1.36 \pm 0.06) \text{CIC0} - (0.010 \pm 0.001) \text{TPSA}(\text{NO}) - (4.37 \pm 0.18)$, $R^2 = 0.80$. Додавання інших дескрипторів суттєво не змінювало якість моделі.

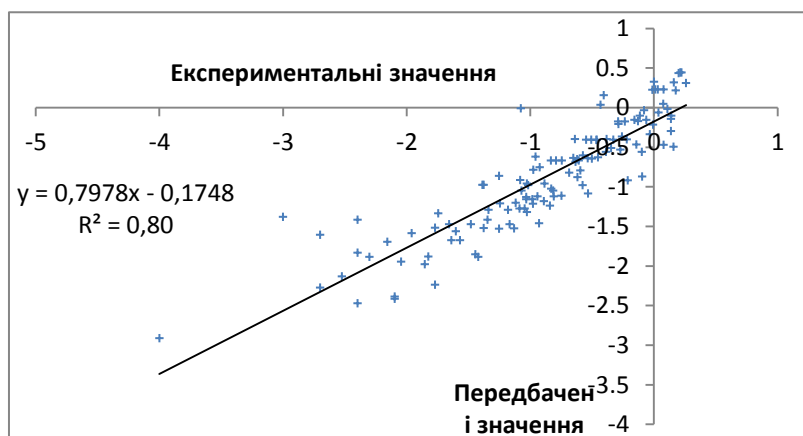


Рис. 3. Результати передбачення логарифму аналітичного сигналу

Дескриптор CIC0 є топологічним та опосередковано показує розмір молекули та однорідність її атомів. Дескриптор $\text{TPSA}(\text{NO})$ дорівнює доступній для розчинника поверхні атомів Нітрогену та Оксигену, що мають заряд більше, ніж 0.2. Таким чином, велика молекула з довгими алкільними радикалами, полярні атоми якої знаходяться на поверхні молекули та доступні для розчинника буде легко іонізуватися та мати сильний відгук у маспектрометричному детекторі.

[1] Talete srl, DRAGON for Windows. Version 5.5 – 2007 – <http://talete.mi.it>

[2] Markov V.V. Linear solvation energy relationships for characterization of MLC systems with sodium dodecylsulphate mobile phases modified by aliphatic alcohols or acids / V.V. Markov, A.P. Boichenko, L.P. Loginova // *Studia universitates Babeş-Bolyai, Seria Chemia.* – 2012. – Vol. 3(LVII) _ p. 267-282.

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ П-ТРЕТБУТИЛКАЛИКС[6]АРЕНОМ

Варченко В. В.¹, Беликов К. Н.^{1,3}, Драпайло А. Б.²

¹ Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов»
Национальной академии наук Украины, Харьков, Украина

² Институт органической химии Национальной академии наук Украины, Киев,
Украина

³ Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина
varchenko@isc.kharkov.com

Частично заблокированные электроды представляют собой электроды, поверхность которых имеет электрохимически активные и неактивные участки. Одним из преимуществ таких электродов является увеличение отношения полезный сигнал/фон за счет уменьшения тока заряжения. Это позволяет определять более низкие концентрации электроактивных соединений.

В настоящей работе изучены электрохимические свойства угольно-пастовых электродов, модифицированных п-третбутилкаликс[6]ареном. Для модифицированных электродов наблюдалось понижение дифференциальной емкости, поверхностного заряда и тока заряжения во всех исследованных фоновых электролитах. Кроме того, происходил сдвиг потенциала окисления компонентов фонового электролита в сторону более высоких положительных значений. Наибольший эффект наблюдался для растворов, содержащих фосфат- или сульфат-ионы, в которых сдвиг составлял 200-500 мВ.

Влияние п-третбутилкаликс[6]арена на фарадеевские токи было изучено на примере этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) и винпоцетина – соединений с высоким потенциалом окисления (~1.2 В), близким к потенциалу окисления компонентов фонового электролита. Установлено, что фарадеевские токи уменьшаются непропорционально уменьшению площади электрохимически активной поверхности. Для достаточно малых концентраций исследуемых соединений (примерно 10⁻⁵ моль/л) в интервале содержаний модификатора от 2-10% масс. наблюдается увеличение отношения полезный сигнал/фон по сравнению с немодифицированным электродом.

Предположительно, молекулы п-третбутилкаликс[6]арена блокируют поверхность электрода, превращая его в ансамбль микроэлектродов. Площадь электрохимически активной поверхности частично заблокированного электрода меньше, чем у макроэлектрода, благодаря этому уменьшаются дифференциальная емкость и ток заряжения. На примере определения винпоцетина показано, что использование угольно-пастовых электродов, модифицированных п-третбутилкаликс[6]ареном, позволяет снизить пределы обнаружения примерно на порядок по сравнению с немодифицированными электродами.

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

Володина А. Н., Юрченко О. И., Тумова Н. П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
nastyav22@mail.ru

Сегодня в связи с решением ряда экологических проблем, повышением требований к качеству продуктов питания и питьевой воды все острее становится проблема границы определения микроколичеств металлов и повышения точности методов их определения. Цинк относится к элементам, вызывающим экологические проблемы, поэтому в настоящее время очень важно следить за содержанием цинка. Одним из наиболее распространённых и точных является атомно-абсорбционный метод, который является экспрессным и воспроизводимым методом, который позволяет определять микроколичества цинка в многокомпонентных образцах.

Для улучшения метрологических характеристик атомно-абсорбционного определения цинка используют водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Применение ПАВ уменьшает вязкость, поверхностное натяжение, размер капель образующегося аэрозоля, увеличивает эффективность распыления раствора, изменяет окислительно-восстановительные свойства пламени.

Целью данной работы является повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения цинка и количественное определение цинка в маслах и шлаках с применением этих же ПАВ.

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

В ходе эксперимента было установлено, что максимальное повышение аналитического сигнала наблюдается при использовании неионогенного ПАВ Бридж-35 с концентрацией $4,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и достигнуто повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения цинка приблизительно в 1,3 раза.

Разработана методика атомно-адсорбционного определения цинка в масле ТНК "Мотор 20w-50" и шлаках. Проведена проверка правильности результатов анализа методом «введено-найдено» и другим независимым методом – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой. Показано, что методика не содержит систематических погрешностей.

НОВІ АДСОРБЕНТИ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ХРОМАТОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ НІКОТИНУ ТА ХІНОЛІНУ В ТЮТЮНОВОМУ ДИМІ

Губецька Т.С., Левчик В.М., Кобилінська Н.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

gubetskat@ukr.net

Тютюнопаління - найпоширеніша шкідлива звичка, що здійснюється вдиханням диму висушеного тютюну. Головним компонентом тютюну є нікотин, який є своєрідним стимулятором нервової системи, що має патологічний вплив на організм, особливо у розвитку ракових хвороб. Саме нікотин призводить до виникнення залежності від куріння, та вміст цієї речовини визначає міцність сигарети. Досить часто, для здешевлення продукції виробники тютюнових виробів використовують сировину низької якості, в яку додають штучний нікотин, до складу якого в якості домішки входить хінолін, який у свою чергу спричиняє мутації та ракові пухлини.

Для захисту зменшення впливу тютюнового диму на організм людини на підприємствах, в аеропортах, в кафе та в інших місцях громадського користування розміщують спеціальні курильні кабінки або відводять спеціальні ізольовані приміщення. Головна частина таких пристроїв є фільтр, що миттєво поглинає гази, які виділяються під час паління сигарети. Як наповнювачі-адсорбенти для фільтрів добре себе зарекомендували: вспінений поліуретан, скляні волокна, запаковані в алюмінієві картриджі, картриджі з поліестру, в той же час найпопулярнішим залишається - активоване вугілля, через свою ефективність і дешевизну.

Метою даної роботи було визначити найефективніший сорбент для зменшення вмісту нікотину та хіноліну в зоні куріння. Провести аналіз тютюнового диму на нікотин та хінолін у сигаретах із різним вмістом нікотину та заправок для електронних сигарет. Дослідити розподіл досліджуваних речовин у головному та побічному димі під час паління різних видів сигарет.

З метою визначення нікотину та хіноліну було проведено сорбцію сигаретного диму на сферичному активованому вугіллі (ентеросорбент для внутрішнього застосування), модифікованому поліфункціональному кремнеземі, силікагелі та активованому вугіллі що використовується у фільтрах для курильних кабін. Оптимізовані умови адсорбції тютюнового диму: співвідношення маси адсорбенту та об'єму диму, часу та швидкості паління сигарети. Для визначення більш ефективного методу вилучення речовин з поверхні сорбентів, десорбція продуктів горіння сигарети проводилась двома шляхами: термодесорбція та елююванням розчинниками (СНСІЗ, ССІ4). Контроль за вмістом нікотину, хіноліну та інших продуктів розкладу в тютюновому димі проводили методом газової хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектором безпосередньо в газовій фазі.

Було підбрано оптимальні умови хроматографування: газ-носій He (2,0 мл/хв), температура печі 50 °С, швидкість нагріву - 10°С/хв, T=200 °С.

Інжектор: 270 °С. Детектор ПД: T=350 °С. Об'єм аліквоти рідкої проби складав 1мкл. Об'єм аліквоти газової проби складав 5мкл. Одержано хроматограми із чітко розділеними піками нікотину і хіноліну(tR склав 9,6 хв та 8,2 хв, відповідно), проведена ідентифікація цих піків та побудовані градувальні залежності. Сорбція основного диму проводилась близько 10хв., побічного - 30хв. Встановлено оптимальні умови десорбції нікотину та хіноліну з поверхні адсорбентів: розчинник – СНСІ₃; V = 1,0 мл, τ = 30 хв. Перевірена ефективність адсорбентів щодо вилучення нікотину та хіноліну з основного та побічного диму; показано що найкращими сорбційними характеристиками наділене сферичне активоване вугілля (СОЄ=16,03 мг/г). Проведені дослідження показали, що загальний вміст нікотину не відповідає зазначеному на упаковці. В досліджених заправках до електронних сигарет було виявлено хінолін.

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ДЛЯ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ДОМІШОК КУПРУМУ У ЛІКАРСЬКОМУ ПРЕПАРАТІ «ГЛІЦИН»

Євтухов В. О.¹, Блажесєвський М. Є.²

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

²Національний фармацевтичний університет

vlad.e.06.95@gmail.com

Контроль вмісту домішок Купруму (на рівні 0,0001 – 0,001 мас.%) у лікарських препаратах є важливим завданням фармацевтичної хімії. Купрум – мікроелемент, який відіграє важливу роль у біохімічних процесах живих організмів (наприклад, перенесення кисню у тканинах, засвоєння Феруму), однак надлишок Купруму негативно впливає на організм людини: викликає розвиток анемії, неврологічні розлади, враження печінки тощо. Опрацювання нових достатньо селективних та водночас чутливих методик кількісного визначення домішок Купруму при наявності інших металів, особливо на фоні великої кількості органічних речовин, залишається актуальним аналітичним завданням.

Метою роботи було опрацювання швидкої та чутливої методики кількісного визначення Купруму в присутності співмірних кількостей Феруму методом хемілюмінесценції у мінералізаті гліцину за реакцією з люмінолом без застосування маскуючих агентів чи активаторів.

Як індикаторна на Купрум нами була використана реакція окиснення люмінолу гідроген пероксидом у лужному середовищі, котра каталізується слідовими кількостями купруму (II) і супроводжується відносно сильною хемілюмінесценцією розчину. Ця реакція широко використовується в каталіметрії для визначення слідів купруму(II). У спеціально підібраних нами умовах дослідження хемілюмінесценції у дискретному режимі ($c(\text{H}_2\text{L}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 9 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $c(\text{NaOH}) = 4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) доведена відсутність впливу співмірних кількостей домішок феруму(III) ($2 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³) на правильність визначення купруму(II) в інтервалі $(0,5-5) \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Концентраційна залежність максимальної інтенсивності хемілюмінесценції ($I_{\text{макс}}$, відн.од) у системі $\text{H}_2\text{L} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu(II)}$ у напівлогарифмічних координатах за оптимальних умов мала вигляд: $\lg I_{\text{макс}} = 3,65 \cdot 10^6 \cdot c - 0,01$, де c – концентрація Cu(II) у моль/дм³.

Установлено, що вміст Купруму у субстанції лікарської речовини «Гліцин» не перевищував нормованого значення (≤ 10 ppm) – 2,52 мкг/г, причому $\text{RSD} < 1,5\%$ ($\delta = +1,1\%$). Правильність отриманих результатів (δ) перевіряли за даними референтного кінетико-спектрофотометричного методу. До переваг запропонованого нами інструментального методу, які вигідно відрізняються від класичного візуального напівкількісного методу, рекомендованого ДФУ, варто віднести можливість здійснення кількісного визначення досліджуваної домішки, її поєднання з простотою та швидкістю виконання, доступність відповідної апаратури та реактивів, а відтак відкриває

нові можливості у розвитку методів здійснення контролю якості лікарських засобів на вміст домішок металів.

АТОМНО- АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ковач А. А., Юрченко О. И., Титова Н. П.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

kovach1808@mail.ru

Определение металлов в различных многокомпонентных образцах – важная задача аналитической химии. Кадмий относится к элементам, которые вредны человеческому организму, поэтому в настоящее время очень важно следить за его содержанием. Для этой цели наиболее подходящим является атомно-абсорбционный метод, который позволяет с наибольшей точностью определять малую концентрацию кадмия в многокомпонентных системах. Среди разнообразных классов органических реагентов, используемых в анализе, исключительная роль принадлежит обширной группе поверхностно-активных веществ. Применение ПАВ уменьшает вязкость, поверхностное натяжение на верхней границе раздела, размер капель образующегося аэрозоля, увеличивает эффективность распыления растворителя, изменяет окислительно-восстановительные свойства пламени, растворимость, скорость, направление и состояние равновесия аналитических реакций. Все эти факторы влияют на величину аналитического сигнала.

Целью данной работы являлось исследование природы и концентрации различных ПАВ на величину аналитического сигнала при атомно- абсорбционном определении кадмия.

В эксперименте использовались такие ПАВ: Твин-20 ($0,5; 1; 2; 4; 6 \cdot 10^{-4}$ моль/л), Бридж-35 ($1; 3; 5; 7; 9 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и Тритон Х-100 ($0,5; 1,5; 3; 5; 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Градуировочные растворы кадмия ($1; 3; 5; 7; 10 \cdot 10^{-4}$ г/л) были приготовлены путем разбавления исходного раствора кадмия с концентрацией 0,1 г/л.

В ходе эксперимента установлено, что максимальное повышение аналитического сигнала достигается путём применения Твин-20 с $C = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Чувствительность атомно-абсорбционного определения цинка повышается в 1,3 раза. Был установлен предел обнаружения кадмия, который составил 2,17 мкг/л. Полученные результаты были применены при анализе масла ВАМП “Дизель”.

Проведена проверка правильности результатов атомно-абсорбционного определения кадмия в масле методом «введено-найдено» и атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой. Показано, что результаты не содержат значительных систематических погрешностей.

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Коневская Э.В., Юрченко О. И., Титова Н. П.

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

Определение металлов в различных многокомпонентных образцах – важная задача аналитической химии. Актуальной остается проблема обнаружения микроколичеств железа в образцах сложного химического состава. В состав природной нефти входит около 60 микроэлементов. Микроэлементы, содержащиеся в нефти, вызывают 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. 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 зависит от дисперсности, вязкости и поверхностного натяжения раствора. Среди разнообразных классов органических реагентов, используемых в анализе, исключительная роль принадлежит обширной группе поверхностно-активных веществ (ПАВ). 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.

Целью данной работы является повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения железа. Во время эксперимента были использованы такие ПАВ: Твин-20, Бридж-35 и ТритонХ-100. Концентрация железа в градуировочных растворах и растворах на основе ПАВ составляла (1; 3; 5; 7; $10 \cdot 10^{-4}$ г/л).

В ходе эксперимента было установлено, что наибольшее повышение аналитического сигнала наблюдается при использовании ПАВ Твин-20 ($4,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в 1,21 раз.

Полученные результаты были применены при анализе масла ВАМП “Standartminer”.

Проверка проводилась атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами.

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕВРОПИЯ В CsI

Кравченко В. В., Ивкова Т.И., Беликов К.Н.

Харьковский Национальный Университет им. В. Н. Каразина
vichka.kravchenko.93@mail.ru

В последние годы активно разрабатываются и исследуются различные щелочногалоидные (ЩГ) материалы, используемые как сцинтилляторы. Для повышения люминесцентных характеристик в них вводят активирующие добавки, в качестве которых наиболее успешно применяются редкоземельные элементы (РЗЭ), в частности европий. При разработке технологии получения таких функциональных материалов необходимо строго контролировать состав сырья и кристаллов, выращиваемых на его основе. Среди используемых с этой целью современных методов следует отметить люминесцентные, которые отличаются от других физико-химических методов не только низкими пределами обнаружения и относительной простотой выполнения, но и сравнительно невысокой стоимостью приборов.

Целью данной работы было изучить оптимальные условия спектрофлуориметрического (СФЛ) определения низких концентраций европия в некоторых ЩГ материалах, в частности CsI. Нами была использована способность Eu^{3+} -ионов образовывать разнолигандные комплексы с органическими β -дикетонами [1]. Были исследованы спектры флуоресценции растворов комплексов европия с теноилтрифторацетоном (ТТА) и офенантролином (Ф) в присутствии Тритона X-100. Измерения флуоресценции ($I_{\text{фл}}$) проводили на спектрофлуориметре «Avantes» на 10 минуте после начала реакции, в термостатированных ($t = 25^\circ\text{C}$) кварцевых кюветах ($l=1$ см). После нахождения оптимальных условий реакции образования комплекса $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Ф}$ была разработана СФЛ методика для определения до 5×10^{-6} мас.% европия при навеске анализируемого образца 0,5 г CsI.

Для дальнейшего повышения чувствительности определения европия было использовано явление сенсбилизации свечения комплекса в присутствии активатора – Gd^{3+} -ионов [2]. Значительное возрастание $I_{\text{фл}}$ раствора $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Ф}$ позволило найти линейные зависимости между $I_{\text{фл}}$ комплекса в максимуме ($613,0 \pm 1,0$) нм и концентрацией 0,001...0,01 мкг/мл Eu в присутствии Gd^{3+} -ионов. В результате была разработана чувствительная методика для определения европия в растворах CsI, выгодно отличающаяся от существующих тем, что для её реализации нет необходимости проводить кислотное разложение образца.

[1] Способы повышения чувствительности люминесцентного определения лантаноидов с использованием их комплексных соединений/ С. Б. Мешкова, А. В. Кирияк, З. М. Топилова, С. М. Левшов // Вісник ХНУ. – 2008. - №820, вип. 16(39). – С. 59-75.

[2] Аникина Л. И. Об изменении люминисцентных свойств редкоземельных элементов вследствие их взаимодействия / Л. И. Аникина, А. В. Карякин // Успехи химии. – 1970. – Т. 39, вып. 8. – С. 1441 – 1458.

ЕКСТРАКЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ АСТРАЗОНОВОГО ДІАМАНТОВОГО ЧЕРВОНОГО

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

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул.Підгірна 46, 88000
Ужгород, Україна

²P.J. Šafárik University, Moyzesova 11, 04001 Košice, Slovak Republic
vasilinalavra@mail.ru

Додецилсульфат натрію (ДДС) належить до групи аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) ряду алкілсульфатів натрію. Такі речовини є одними із основних забруднювачів навколишнього середовища. У зв'язку із недосконалістю технологічних процесів значні кількості АПАР сьогодні знаходять не тільки у стічних водах, але й природних водних екосистемах - ріках і озерах. Це вимагає достатньо чутливих методик, які забезпечували б швидкий і надійний контроль вмісту АПАР в різноманітних водних зразках. Нами розроблена нова екстракційно-спектрофотометрична методика визначення АПАР з використанням основного барвника астразонового діамантового червоного (АДЧ). Даний барвник характеризується високою інтенсивністю забарвлення в широких межах зміни кислотності середовища, раніше він практично не використовувався як реагент для спектрофотометричних визначень. Було встановлено основні спектрофотометричні та протолітичні характеристики водних розчинів АДЧ, визначені його константи протонування та гідролізу. Проведення квантово-хімічних розрахунків дозволило більш детально вивчити механізм протолітичних перетворень. Встановлено, що даний барвник здатен до утворення іонних асоціатів (ІА) з АПАР і може служити аналітичним реагентом для їх визначення.

Вивчено ряд факторів, які впливають на утворення та екстракцію іонного асоціату додецилсульфату натрію з АДЧ. Зокрема, підібрано найбільш ефективний екстрагент, встановлено оптимальні значення кислотності середовища, концентрації реагенту, вплив співвідношення об'ємів фаз тощо. Умовний молярний коефіцієнт світлопоглинання екстрактів ІА досягає $3.1 \cdot 10^5$. Показана можливість поєднання мікроекстракційного відділення та концентрування ДДС у вигляді ІА з АДЧ з наступним спектрофотометруванням мікроекстрактів у спеціальних кюветах. Розроблена нова методика визначення ДДС у стічних водах та фармацевтичних засобах.

НЕПРЯМОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТА N,N,N',N'-ТЕТРАЭТИЛБЕНЗИДИНОМ

Лацуба А. Н., Погребняк О. С.

Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого
pogrebniak-oleg@ukr.net

Тиоцианаты могут присутствовать в окружающей среде благодаря природным и промышленным источникам загрязнения. У большинства растений и животных они являются продуктом детоксикации цианида или как природный агент, противостоящий микробной инфекции. В небольших количествах тиоцианаты найдены в слюне, крови, а также в желудочном соке животных и человека.

Тиоцианаты используются во многих отраслях, в частности, в аналитической химии, медицине, текстильной промышленности, при производстве тиомочевины, в качестве инсектицидов и фунгицидов, стабилизаторов горения взрывчатых веществ, в процессах разделения и получения редких металлов, а также для синтеза органических тиоцианатов. Благодаря такому разнообразному использованию тиоцианаты вместе со сточными водами попадают в окружающую среду.

Загрязнение окружающей среды тиоцианатами приводит к обратимым и необратимым изменениям экосистем, что угрожает существованию живой природы, в том числе, человека. Поэтому анализ различных природных и промышленных объектов, медицинских препаратов и пищевых продуктов на содержание NCS⁻-ионов является весьма актуальным. В связи с этим в последние годы возрос интерес к высокочувствительным и надежным методикам определения тиоцианатов. Основная проблема создания таких методик заключается в том, что тиоцианаты необходимо определять на уровне микроколичеств и одновременно в присутствии многих других соединений.

В данной работе исследована количественная реакция окисления тиоцианата гипохлоритом, которая предлагается для косвенного спектрофотометрического определения NCS⁻-ионов N,N,N',N'-тетраэтилбензидином (ТЭБ). В результате проведенных исследований установлены оптимальные условия и разработана методика определения тиоцианат-ионов, основанная на их окислении известным избытком гипохлоритов с последующим фотометрированием продукта окисления ТЭБ при 475 нм.

Предел обнаружения тиоцианата, рассчитанный по 3s-критерию, равен 0,12 мг/дм³. Линейность градуировочного графика сохраняется в интервале 0,4–4,0 мг/дм³, $s_r \leq 0,03$, $n = 7$. Метрологические характеристики методики были проверены на стандартных и модельных растворах. Описано влияние мешающих ионов. Разработанная методика достаточно быстрая, простая в исполнении и предлагается для определения содержания тиоцианатов в различных объектах.

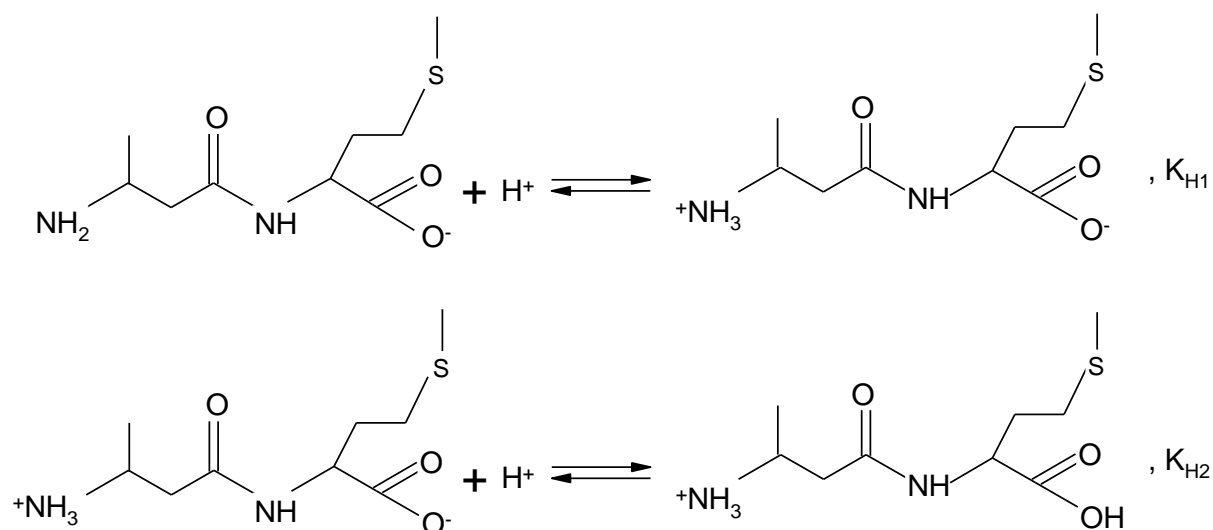
ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА DL-АЛАНИЛ-DL-МЕТИОНИНА В ПРИСУТСТВИИ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Маслова Я.А., Чернышева О.С.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
masloyana@yandex.ru

Трудно переоценить роль биологически важных веществ, которую они играют в жизнедеятельности живых организмов. В список биологически важных веществ входят и пептиды, которые по уровню организации занимают промежуточное место между высокомолекулярными белками и аминокислотами. Изучение констант протолитических равновесий в биологических системах является актуальной задачей, поскольку способствует пониманию механизма структурной организации белков и пептидов. Для имитации клеточных мембран в качестве модельных систем в последнее время часто используют мицеллярные растворы, которые представляют собой ультрамикрорегетерогенные организованные среды, способные образовываться самопроизвольно, и имеющие области, как для электростатических, так и гидрофобных взаимодействий с растворенными веществами. Целью нашей работы явилось исследование протолитических равновесий простейшего пептида – дипептида *DL*-аланил-*DL*-метионина – в мицеллярной среде поверхностно-активных веществ (ПАВ) разного зарядного типа.

К сожалению, на данный момент практически нет информации об исследовании реакций констант диссоциации *DL*-аланил-*DL*-метионина в мицеллярных растворах ПАВ. Лишь в работе [1] представлены данные о константах диссоциации этого дипептида в воде. *DL*-аланил-*DL*-метионин характеризуется двумя константами протонирования:



Константы определяли методом рН-метрического титрования. Во всех случаях концентрация ПАВ в мицеллярных растворах составляла 0.10 М. Ионную силу 0.10 М в водных растворах и мицеллярных растворах неионогенного ПАВ Брижд 35 создавали добавками NaCl. В качестве титрантов

использовали растворы хлороводородной кислоты. Концентрации титруемого вещества и титрантов составляли 0.01 М. Объем титруемого раствора составлял 20 мл, кривые титрования содержали от 16 до 20 точек. Потенциометрические исследования выполнены при температуре $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Потенциометрическая ячейка состояла из стеклянного и хлорсеребряного электрода. Жидкостное соединение в мицеллярных растворах катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида и анионного ПАВ додецилсульфата натрия осуществляли с помощью солевого мостика, заполненного раствором $1\text{ M NH}_4\text{NO}_3$ в агар-агаре. Ячейку градуировали по стандартным буферным растворам с рН 9.18, 6.86, 4.01. Разность потенциалов измеряли по компенсационной схеме, стандартное отклонение измерений разности потенциалов составляло 0.2 мВ. Для расчетов использовали точки на экспериментальной кривой титрования при степени оттитрованности дипептида по каждой ступени от 20 до 80%. Данные потенциометрического титрования обрабатывали по программе CLINP 2.1 [2].

Были определены логарифмы констант протонирования *DL*-аланил-*DL*-метионина в воде $\lg K_{\text{H1}} = 8,13$ и $\lg K_{\text{H2}} = 2,88$. В мицеллярной среде ПАВ значения константы протонирования изменяются по сравнению с водным раствором, если сопряженные протолитические формы частично или полностью связываются мицеллами и распределяются между водной фазой и мицеллярной псевдофазой. Знаки эффектов среды, наблюдаемых в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия, соответствуют правилу Хартли: они положительны для анионных мицелл. Оказалось, что мицеллярные растворы анионного ПАВ больше влияют на вторые ступени протонирования, завышая их логарифмы констант ($\lg K_{\text{H1}} = 8,23$; $\lg K_{\text{H2}} = 4,47$). Мицеллярные растворы катионного ПАВ уменьшают значения $\lg K_{\text{H1}}$ и увеличивают $\lg K_{\text{H2}}$ ($\lg K_{\text{H1}} = 7,65$; $\lg K_{\text{H2}} = 2,95$). Последнее отвечает общим закономерностям: протолитическая форма с зарядом A^- связывается наиболее сильно. Меньшая диэлектрическая проницаемость в микроокружении протолита, связанного неионной мицеллой Бридж 35, способствует стабилизации формы с меньшим числом зарядов. Этим объясняется изменение значений логарифмов констант протонирования *DL*-аланил-*DL*-метионина в среде неионного ПАВ ($\lg K_{\text{H1}} = 7,56$; $\lg K_{\text{H2}} = 2,98$) по сравнению с водными растворами.

[1] Formation constants in the ternary systems: Cu-dipeptide-amino acids / Jahagirdar D.V., Arbad B. R. // Transition Met. Chem. – 1988. – No. 13. – P. 238–240.

[2] <http://www.bestnet.kharkov.ua/kholin/clinp/html>

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ВЕЛИЧИНУ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ АТОМНО-АДСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАРГАНЦА

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

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

ir-vik16@yandex.ua

В связи с ростом требований к уровню определения микроколичеств металлов в новых материалах, качеству продуктов питания, шлаков, нефтепродуктов, почвах, воздухе, водах различных происхождений все актуальнее становится проблема снижения нижней границы определения микроколичеств металлов и повышения точности методов их определения.

Марганец является одним из активнейших микроэлементов и встречается почти во всех растительных и живых организмах. Он улучшает процессы кроветворения в организмах. Не стоит забывать, что марганец относится к промышленным ядам с резко выраженными токсическими свойствами.

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

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

В ходе эксперимента было установлено, что наибольшее повышение аналитического сигнала наблюдается при использовании поверхностно-активного вещества Бридж-35 с концентрацией $4,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Повышение чувствительности атомно-адсорбционного определения марганца приблизительно в 1,2 раза.

Разработана методика атомно-адсорбционного определения марганца в масле Лукойл “Мото 2Т”. Проведена проверка правильности результатов анализа методом “введено-найдено” и другим независимым методом – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой. Показано, что методика не содержит систематических погрешностей.

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cd И Cu МЕТОДОМ N-POINT ADDITION METHOD И МЕТОДОМ ЛМНК В ШОКОЛАДЕ

Ольховская К.А., Леонова Н.А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
пл. Свободы, 4, Харьков, Украина
olkhovskaya@mail.ru

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

Одновременные измерения прочно вошли в арсенал аналитической химии. Такие измерения можно применить практически в любом неселективном инструментальном методе анализа при соблюдении принципа аддитивности измеряемого свойства.

Целью данной работы являлось определить медь и кадмий методом N-point addition method и методом ЛМНК в шоколаде.

Проведены предварительные измерения комплексов ионов меди и кадмия с органическим реагентом 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом при различных pH (1,68; 4,01; 6,86; 9,18), среди которых наиболее подходящим оказалось pH = 9,18, т.к. дает наиболее максимальные и подходящие спектры.

Для приготовления растворов использовали разные виды ПАВ: ТВИН-20 полиоксиэтилен-20 ($c=2 \cdot 10^{-4}$) и СДС додецилсульфат натрия ($c=5 \cdot 10^{-5}$), оба ПАВ образуют хорошо окрашенные комплексы.

Были проведены измерения серии растворов металлов в одном растворе, но при разных ПАВ в зависимости концентрации одного из металлов при этом варьируя концентрациями другого металла.

Для определения содержания металлов в шоколаде, был приготовлен раствор методом сухого озоления. После построения градуировочного графика было определено содержание металлов в шоколаде: как Cu (концентрация составила $0,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л) входит в рамки ПДК ($c(\text{Cu})$ по ГОСТУ = $2,5 \cdot 10^{-3}$) и не превышает нормы, а вот содержание Cd (концентрация которого составила в шоколаде $0,47 \cdot 10^{-4}$) превышает норму почти в два раза ($c(\text{Cd})$ по ГОСТУ = $0,25 \cdot 10^{-4}$).

РАБОЧИЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ОРМОСИЛА С ЗАКРЕПЛЕННЫМ 1-ПРОПИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИДОМ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КВЕРЦЕТИНА, ДОФАМИНА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Онижук Н.О.¹, Ткаченко О.С.¹, Пантелеймонов А.В.¹, Gushikem Y.²,
Холин Ю.В.¹*

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² State University of Campinas, Brazil

foxfifax@mail.ru

Одним из быстрых и дешевых современных методов анализа является вольтамперометрия. Создание новых рабочих электродов расширяет круг веществ, которые можно определять данным методом, причем особый интерес представляет определение органических соединений в фармацевтических препаратах, пищевых продуктах и сырье, биологических средах. Важным разделом современного химического материаловедения стала разработка рабочих электродов на основе гибридных органо-кремнеземных материалов.

В настоящей работе изучали свойства нового электрода на основе смеси графита и ормосила с иммобилизованным 1-пропил-3-метилимидазолий хлоридом. Ормосил был получен методом золь-гель синтеза и охарактеризован методами элементного анализа, проникающей электронной микроскопии, твердотельного ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{29}Si , а также по адсорбции жидкого азота.

Были проведены серии опытов по определению дофамина и аскорбиновой кислоты в водных растворах при концентрациях аналитов 10^{-6} - 10^{-4} моль/л. Эксперименты проводили при помощи трехэлектродной схемы методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Установлена активность электрода по отношению к аналитам, возможность их качественного обнаружения и количественного определения в водных средах.

Изучили возможность использования данного электрода для определения кверцетина в водно-этанольных растворах в присутствии фосфатного буфера (рН 6.86). Анализ выполняли методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии. По результатам исследований определили оптимальный состав среды (объемное соотношение этанол: водный раствор с рН 6.86) и пик на вольтамперограмме, наиболее удобный для количественного определения кверцетина.

Методом добавок определили содержание кверцетина в лекарственном препарате "Кверцетин". Результаты экспериментов подтвердили возможность использования изучаемого электрода для экспрессного контроля активного вещества в фармакологических препаратах.

МОРИН – ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ ІНДИКАТОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АНІОНІВ

Паустовська А.С., Запорожець О.А., Зінько Л.С., Сушко В.С. Бойко Г.І.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64;
E-mail: anastassin89@gmail.com

Морин (3,5,7,2',4' пентагідроксифлавіон) належить до класу оксифлавіонів і широко використовується як аналітичний реагент. Відомі забарвлені і люмінесціюючі комплекси морину з йонами металів майже всіх груп періодичної системи. Комплексоутворюючі властивості та аналітичні можливості морину широко використовуються для визначення мікрокількостей йонів металів, зокрема Zr(IV), що утворює з морином не лише одноріднолігандні, а й різнолігандні люмінесціюючі комплекси за участю інших аніонів (сульфатів, фторидів, оксалатів тощо) [1]. Такі комплекси можуть бути використані для розробки чутливих люмінесцентних методик визначення аніонів.

Аніони фторидної, оксалатної і тартратної кислот часто використовуються у фармацевтичній промисловості. Так, фториди входять до складу біологічних добавок та засобів догляду за ротовою порожниною, а оксалати і тартрати містяться у фармацевтичних препаратах як протиіони до діючих речовин – органічних катіонів. Перспективними є методики визначення діючої речовини фармпрепарату за аніоном, оскільки неорганічні аніони на відміну від органічних катіонів не зазнають біоперетворень в організмі людини. Такий підхід дозволяє у тому числі досліджувати фармакокінетику препаратів. Тартрати широко застосовуються як консерванти у харчовій промисловості, а фториди і оксалати входять до складу рослинної сировини (чайних рослин, шпинату, щавлю тощо). Тому визначення фторидів, оксалатів і тартратів є актуальною аналітичною проблемою.

Метою даної роботи була розробка чутливих методів визначення аніонів (фторидів, оксалатів, тартратів) із використанням морину як люмінесцентного індикатора.

Встановлено, що при взаємодії комплексу Zr(IV)-морин з фторидом (оксалатом) дійсно утворюються різнолігандні аналітичні форми, які характеризуються кращими люмінесцентними характеристиками порівняно з одноріднолігандними. Оптимізовано умови утворення різнолігандних комплексів, а саме рН, вміст органічного розчинника, концентраційні умови, порядок змішування реагентів. Отримані аналітичні форми було використано для розробки методик визначення аніонів за зростанням люмінесценції.

При взаємодії комплексу Zr(IV)-морин з тартратом протікала конкурентна реакція, яку вдало застосовано для розробки методики визначення тартрату за гасінням люмінесценції. Оптимізовано умови визначення аналіту.

Досліджено сторонній вплив основних компонентів складних матриць при визначенні аніонів та запропоновано підходи для його усунення. При цьому

використано способи маскування та відокремлення заважаючих компонентів, а також застосування графічного методу добавок.

Отримані різнолігандні комплекси було досліджено спектроскопічними методами. Напівлогарифмічним методом доведено, що склад домінуючих за оптимальних умов комплексних часток становить Zr(IV)-морин-аніон = 1:1:1. Пораховано константи співпропорціонування різнолігандних комплексів. Показано, що різнолігандний комплекс Zr(IV)-морин-F⁻ є більш стійким, ніж Zr(IV)-морин-оксалат.

Відомо, що поєднання операцій концентрування аналітичної форми на поверхні високодисперсних кремнеземів з можливістю детектування аналітичного відгуку безпосередньо у фазі концентрату сприяє підвищенню чутливості та екобезпечності визначення. Різнолігандний комплекс Zr(IV)-морин-F⁻ концентрували на поверхні силікагелю, модифікованого цетилтриметиламоній бромідом. Оптимізовано умови вилучення комплексу. Показано, що різнолігандний комплекс краще сорбується твердофазним реагентом, аніж одноріднолігандний, що обумовлено утворенням на поверхні іонного асоціату за рахунок електростатичної взаємодії між негативно зарядженим комплексом та позитивно зарядженою поверхнею. Отриманий іонний асоціат було вдало використано як аналітичну форму для розробки візуальної люмінесцентної тест-шкали та твердофазно-люмінесцентної методики визначення фториду.

Люмінесцентну методику визначення фториду застосовано при визначенні аніону у фторовано-йодованій солі, біологічних добавках та у заварених чаях. Перевірено вплив сорту завареного чаю, пакувального матеріалу, часу приготування та повторного заварювання на вміст F⁻ у напої.

Методику визначення оксалату успішно апробовано при аналізі шпинату, вазодилативних фармпрепаратів та біологічних рідинах. Показано можливість дослідження фармакокінетики оксалат-вмісних препаратів.

Розроблені методики визначення тартрату вдало апробовано при аналізі реальних об'єктів, зокрема бутильованих вод та солодощів.

Метрологічні характеристики запропонованих методик перевірено з використанням стандартних методів.

[1] Ying-Xin Fan, Yong-Xi Zheng. Effect of cationic micelles on the fluorescence of the zirconium—morin complex// *Analytica Chimica Acta.* – 1993, – Vol. 281, № 2. – P. 353-360.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ НИКЕЛЯ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

Печерица Ю.С., Юрченко О.И., Титова Н.П.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

yuliya_pecherica@mail.ru

Никель – один из химических элементов, с которым мы встречаемся ежедневно и повсеместно. Он необходим для жизнедеятельности организма человека. Его поступление происходит через продукты питания. В большом количестве он считается весьма токсичным и может иметь негативные последствия для здоровья человека. Достоверное определение содержания этого элемента является обязательным условием для поддержания безопасности здоровья человека.

В результате техногенной деятельности содержание никеля с каждым годом увеличивается в окружающей среде. Этот металл, входящий в состав нефти, наносит большой экологический вред. Определение содержания никеля в нефтепродуктах – актуально для снижения экологической напряженности в нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих районах.

Совокупность этих факторов обуславливает необходимость и целесообразность определения содержания никеля в продуктах питания и нефтепродуктах. Современными методами контроля содержания металлов в продуктах питания и нефтепродуктах являются атомно-спектральные методы. Один из таких методов – атомно-абсорбционная спектроскопия.

Атомно-абсорбционный метод позволяет с большой точностью и экспрессностью определять низкие концентрации никеля. Пределы обнаружения и погрешность этого метода зависят от дисперсности и вязкости раствора. Чтобы улучшить метрологические характеристики применяют растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Целью данной работы является исследования влияния природы и концентрации поверхностно-активных веществ на величину аналитического сигнала при атомно-абсорбционном определении никеля.

Было изучено влияние природы и концентрации Твин-20, Тритон Х-100 и Бридж-35 на величину аналитического сигнала никеля. Максимальное повышение аналитического сигнала никеля достигается при добавлении в анализируемые растворы Твина-20 с концентрацией $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Показано, что применение Твина-20 повышает аналитический сигнал в 1,3 раза. Полученные результаты были применены при анализе моторного масла «Ехol есоnотіс». Атомно-абсорбционные измерения аналитического сигнала были проведены на спектрометре С-115М1 в пламени пропан-бутан-воздух, при оптимальных параметрах определения никеля: длина волны – $\lambda=231,9$ нм; ФЭУ=1,4 кВ; ток лампы – $I=7,5$ мА; ширина щели монохроматора – 0,1 нм.

Таким образом, максимальное повышение сигнала никеля происходит при применении Твина-20. Для проверки правильности результатов анализа использовали метод «введено-найдено». Показано, что методика не содержит

значительных систематических погрешностей. Оценено предел обнаружения никеля. Он составляет 2,22 мкг/л.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОБАЛЬТУ, ФЕРУМУ ТА НІКЕЛЮ З ОРГАНІЧНИМ РЕАГЕНТОМ В ВОДНО-МІЦЕЛЯРНОМУ СЕРЕДОВИЩІ В ОБ'ЄКТАХ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Татаріна Т.С., Леонова Н.О.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
пл. Свободи, 4, Харків, Україна
olkhovskaya@mail.ru

Актуальність теми зумовлена тим, що нині індустріалізація міст, впровадження нових технологій, створення промислових об'єктів веде до розширення економічної та наукової спроможності країни, проте не завжди до покращення екологічного стану. Необхідність швидкого і точного аналізу природних і промислових об'єктів висувають перед хіміками-аналітиками задачу створення нових методів, які відповідали б сучасним вимогам науки і контролю виробництва у відношенні селективності визначення, експресності проведення та надійності отриманих результатів.

Досить широко використовується спектрофотометричний метод, бо це високочутливий і селективний метод, порівняно доступний, що пояснюється наявністю необхідної апаратури, універсальністю, достатньою точністю результатів визначення.

Нікель, кобальт і ферум знаходяться у багатьох природних об'єктах. Вони потрапляють в організм людини переважно через харчові продукти. Людський організм потребує майже всі елементи періодичної системи, проте їх кількість не повинна перевищувати норми. Досліджувані елементи володіють цінними хімічними і високими механічними властивостями.

Метою дослідження є визначення кобальту, нікелю і заліза в об'єктах рослинного походження з органічним реагентом 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом в водно-міцелярному середовищі спектрофотометричним методом.

Відповідно до мети необхідно вирішити наступні завдання:

- ✓ Проаналізувати методи визначення металів
- ✓ Розкрити суть спектрофотометричного методу
- ✓ Обґрунтувати вибір реагенту
- ✓ Дослідити об'єкти рослинного походження, що містять

кобальт, нікель та ферум.

При вивченні комплексу заліза виявили, що залежність світлопоглинання від довжини хвилі має два максимуми, що припадають на значення $\lambda=530$ нм і $\lambda=750$ нм. Довжина хвилі при максимумі є якісною характеристикою для іонів металу з визначеним комплексом. Наступним кроком проведення дослідів було вивчення залежності світлопоглинання комплексу від концентрації феруму (отримання градувальних графіків).

Аналогічний аналіз виконували для нікелю і кобальту. В розчинній каві не було виявлено досліджуваних елементів, концентрація нікелю в горосі є $5,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, концентрація кобальту в манній крупі є $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Отримані дані не перевищують ПДК.

ТВЕРДОФАЗНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОСУЛЬФАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНДИКАТОРНОЇ СИСТЕМИ I₂-ПІНОПОЛІУРЕТАН

Трохименко А. Ю., Запорожець О. А.

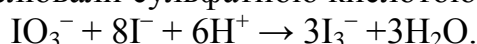
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
annatrohimenko@ukr.net

Тіосульфати нестійкі, тому в природі практично не зустрічаються, за винятком деяких підземних вод сірководневих джерел. Тіосульфати натрію і амонію широко застосовують в промисловості, тому вони можуть потрапляти до стічних вод.

Для визначення тіосульфату відомі гравіметричні, титриметричні, спектроскопічні, електрохімічні та хроматографічні методи. Запропоновано методики визначення тіосульфату, що ґрунтуються на попередньому окисненні тіосульфату йодом з наступним визначенням утвореного йодиду іон-селективним електродом або надлишку йоду спектрофотометрично у формі трийодиду. Останній метод широко використовується при аналізі сумішей політїонатів після їх контрольованого постадійного перетворення у тіосульфат.

Мета роботи – підвищення чутливості йодометричної спектрофотометричної методики визначення тіосульфату у водних розчинах шляхом окиснення його йодом до тетратїонату з подальшим вилученням надлишку йоду пінополіуретаном (ППУ) на основі етерів та детектуванням за власним поглинанням методом твердофазної спектрофотометрії (ТСФ). Хіміко-аналітичні властивості індикаторної системи I₂-ППУ описано нами раніше.

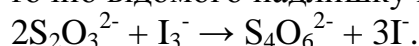
Усі реагенти були “х. ч.” і використовувалися без додаткового очищення. Для приготування стандартного розчину йоду суміш розчинів йодату і надлишку йодиду підкислювали сульфатною кислотою до рН~1:



При цьому утворюється еквівалентна вмісту йодату в суміші кількість йоду. ППУ на основі етерів нарізали у формі дисків діаметром 15 мм і висотою 3,0 мм (середня маса дисків становила 0,024–0,025 г) і перед використанням промивали 0,1 М сульфатною кислотою, водою і ацетоном.

Світлопоглинання розчинів реєстрували спектрофотометром СФ-46, спектри світлопоглинання йоду на поверхні сорбенту – спектрофотометром Spereord M 40 та портативним кольориметром відносно чистої таблетки ППУ. Розсіювання світла твердою матрицею враховували застосуванням методу гетерохроматичної екстраполяції.

В основі ТСФ визначення тіосульфату лежить його реакція з йодом за умов доданого до розчину точно відомого надлишку йоду у формі I₃⁻:



Реакцію проводили у слабкокислому середовищі для запобігання взаємодії йоду з гідроксид-іонами. За аналітичний сигнал приймали значення $\Delta A = A_0 - A_x = 0,73 - A_x$ при 370 нм, де A₀ – значення оптичної густини “холостої” проби за відсутності тіосульфату при концентрації I₃⁻ 18,9 мкМ, A_x – значення оптичної густини ППУ при введенні в систему певної кількості тіосульфату.

Градувальний графік описується рівнянням $\Delta A = -(0,01 \pm 0,01) + (0,16 \pm 0,03) \cdot C$, мг/дм³ (рисунок, крива 1)).

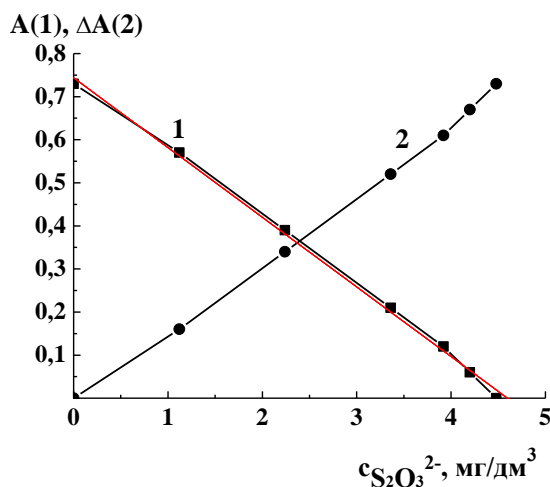


Рисунок. Залежність аналітичного сигналу на поверхні ППУ від концентрації тіосульфату в розчині. $\Delta A = A_0 - A_x$, де A_0 – оптична густина проби за відсутності тіосульфату при концентрації I_3^- 18,9 мкМ, A_x – оптична густина ППУ при введенні в систему певної кількості тіосульфату. $\lambda_{\max} = 370$ нм

Сорбція гідрофобного йоду на ППУ є досить селективною. Компоненти вод, що не впливають на стан йоду у водному розчині, не чинять істотного впливу на його вилучення ППУ. Хлориди і броміди, що утворюють з йодом нестійкі комплекси складу $I_2 \cdot Cl^-$ і $I_2 \cdot Br^-$ також не впливають на вилучення йоду при їх концентрації $< 0,5$ М.

Похибка визначення 0,01 мг тіосульфату при об'ємі проби 10,0 см³ не перевищувала $\pm 5\%$ у присутності $1 \cdot 10^3$ масового надлишку Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- .

Запропонована методика ґрунтується на окисненні тіосульфату йодом, тому інші окисники, такі як $Cu(II)$, $Fe(III)$ і NO_2^- , викликають появу похибки навіть при їх присутності в невеликих кількостях. $Fe(III)$ у присутності флуориду не заважає в кількостях до 100 мкг. Заважаючий вплив нітриту до 10000 мкг усувається додаванням 1 см³ 0,5 М сульфамінової кислоти. Сульфат і сульфід, що відновлюють йод, дають додатні похибки при вмісті ≥ 10 мкг. Їх заважаючий вплив при вмісті ≤ 100 мкг усували пропусканням азоту крізь розчин проби після підкислення сульфатною кислотою впродовж 30 хв. при швидкості потоку 400 см³/хв.

Запропонована іодометрична ТСФ методика визначення тіосульфату з використанням індикаторної системи I_2 -ППУ в природних водах є простою і екологічно безпечною. Методика ґрунтується на реакції, що лежить в основі титриметричного і спектрофотометричного визначення тіосульфату, але перевершує останню за чутливістю в ~ 10 разів за рахунок концентрування. Супутні речовини в кількостях, зазвичай присутніх у природних водах, не заважають визначенню. Реактиви, необхідні для проведення визначення, як правило, є в більшості лабораторій і витрачаються в мікрокількостях. При виконанні методики не утворюються токсичні відходи, як сорбент використовується матеріал, що випускається промисловістю.

ІОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТАНІНІВ У КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБАХ

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

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
lutsenko.nat@gmail.com

Таніни (від франц. Tannin, дубильні речовини) - це фенольні сполуки без запаху, що володіють гіркуватим смаком та терпким післясмаком. Під назвою «таніни» об'єднують речовини різного складу, але з загальними властивостями, з яких найбільш важливими є терпкий смак, здатність зв'язувати білки (наприклад, желатин) не розчиняючи їх, і здатність давати з солями заліза темно-синє забарвлення [1].

Таніни містяться в багатьох рослинах і особливо в дубі, каштані та чаї.

У харчовій промисловості дубильні речовини використовують в якості барвника та засобу для освітлення пива та слабоалкогольних напоїв [2].

У медицині таніни широко використовують при запаленнях ротової порожнини, гортані або ясен, при нежиті, застуді, ларингіті, опіках, виразках, інтоксикаціях алкалоїдами, цілях поліпшення згортання крові.

Лікувальні креми на основі таніну призначені для зняття набрякості, подразнення та свербіння, сприяють зниженню больового синдрому та локальних запалень. На здоровій шкірі танін діє як антиперспірант, знижує виділення поту і шкірного жиру [3].

Також на основі таніну випускають порошки для приготування ванн і холодних компресів.

Класичними методами визначення кількісного вмісту танінів, як дубильних речовин (ДР) є гравіметричний (ваговий) і титриметричні методи.

Існуючі титриметричні методи визначення ДР включають перманганатометричне [4], комплекснометричне [5-6] та титрування розчином желатину [7]. Ці методи є простими у виконанні та експресними, але мають певні недоліки: візуальне встановлення точки еквівалентності залежить від людського фактора, низька чутливість.

Кулонометричне титрування за реакцією ДР із кулонометричним титрантом - гіпоіодит-іонами, які утворюються при диспропорціонуванні електрогенерованного йоду в лужному середовищі [8]. Метод відрізняється великою чутливістю і точністю, але складний у виконанні.

Таким чином, актуальною аналітичною проблемою є розробка альтернативних способів кількісного визначення танінів в промисловій продукції, що дозволять визначати дані сполуки у косметичних засобах та лікарських формах в присутності допоміжних компонентів без їх попереднього відокремлення.

Була розроблена нова методика кількісного визначення вмісту танінів в косметичних засобах методом прямої потенціометрії з використанням іон-селективного електроду чутливого до органічної комплексної катіонної частки танін- Ba^{2+} . Для отримання електроноактивних речовин (ЕАР) для іон-

селективних електродів в якості протиіонів були використані гетерополіаніони (ГПА) структури Кеггіна [9-10].

Попередньо методом УФ-спектроскопії була досліджена реакція взаємодії катіонної частинки танін- Ba^{2+} з 12-молібдофосфорною кислотою.

Отримані іонні асоціати були використані в якості електродноактивної речовини пластифікованих мембран іон-селективних електродів, оборотних до таніну.

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

На основі отриманих експериментальних даних розроблена методика кількісного визначення таніну в субстанції, екстракті кори дуба та косметичних продуктах методом прямої потенціометрії. Методика апробована на реальних об'єктах промислової продукції і відповідає всім вимогам сучасного аналізу – вона проста, експресна, безпечна та доступна, має достатню точність, чутливість і селективність.

- [1] Ластухін Ю. О. Харчові добавки. Е- коди. Будова. Одержання. Властивості. - Львів: Центр Європи, 2009. – 836с.
- [2] Булдаков, А. С. Пищевые добавки. Справочник / А. С. Булдаков. – СПб.: Ut, 1996. – 240с.
- [3] Фармацевтична хімія/ Безуглий П. О., Гриценко І. С., Українець І. В. и др. – Вінниця: Нова книга, 2008. – 560с.
- [4] Государственная Фармакопея СССР, XI издание, вып. 1. — М.: Медицина, 1987. — 336 с.
- [5] Кемертелидзе Э.П., Явич П.А., Сарабунович А.Г. Количественное определение танина // Фармация. — 1984. № 4. — С. 34—37.
- [6] Ермаков А.И., Арасимович В.В. Определение суммарного содержания дубильных веществ. Методы биологического исследования растений: Уч. Пособие. Л.: Агропромиздат. 1987. — 456 с.
- [7] Рябинина Е.И. Сравнение химико-аналитических методов определения танинов и антиоксидантной активности растительного сырья // Аналитика и контроль. — 2011. — Т. 15, № 2. — С. 202—204.
- [8] Пат. РФ № 2436084 Способ кулонометрического определения содержания дубильных веществ в растительном сырье; заявл. 06.04.2010, опубл. 10.12.2011. [Электронный ресурс]. Режим доступа. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2436084> (дата обращения: 02.12.2012).
- [9] Ткач, В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини / Ткач В. І. – Дніпропетровськ: ДДУ, 1995. – 196 с.
- [10] Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних сполук / Ткач В. І., Карандєєва Н. І., Циганок Л. П., Вишнікін А. Б. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 184 с.

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ КЛОФЕЛИНА ГИДРОХЛОРИДА НА ПОВЕРХНОСТЯХ ФАРМОБОРУДОВАНИЯ

Федосенко А.А., Витюкова Е.О., Мальцев Г.В.

ОДО «ИНТЕРХИМ», Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина
yegorova@interchem.com.ua

В фармацевтическом производстве субстанций и лекарственных форм для предотвращения контаминации каждого последующего препарата предыдущим очень важным является проведение эффективной очистки оборудования, которая включает отбор образцов (метод мазков или смывов) и валидированные испытания на допустимые остаточные количества активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) на поверхностях фармоборудования

Нами предложена высокочувствительная методика ВЭЖХ определения следовых количеств клофелина гидрохлорида в смывах с поверхностей фармоборудования, которая валидирована по следующим показателям: специфичность, линейность, точность, предел обнаружения и предел количественного определения. Градуировочный график линеен в интервале концентраций 0,1–6,0 мкг/мл (рис.), предел обнаружения (ПО) равен 0,026 мкг/мл.

Установлено, что растворы клофелина гидрохлорида, моделирующие смывы, стабильны в течение 48 часов. Эффективность метода отбора проб составляет более 95 %.

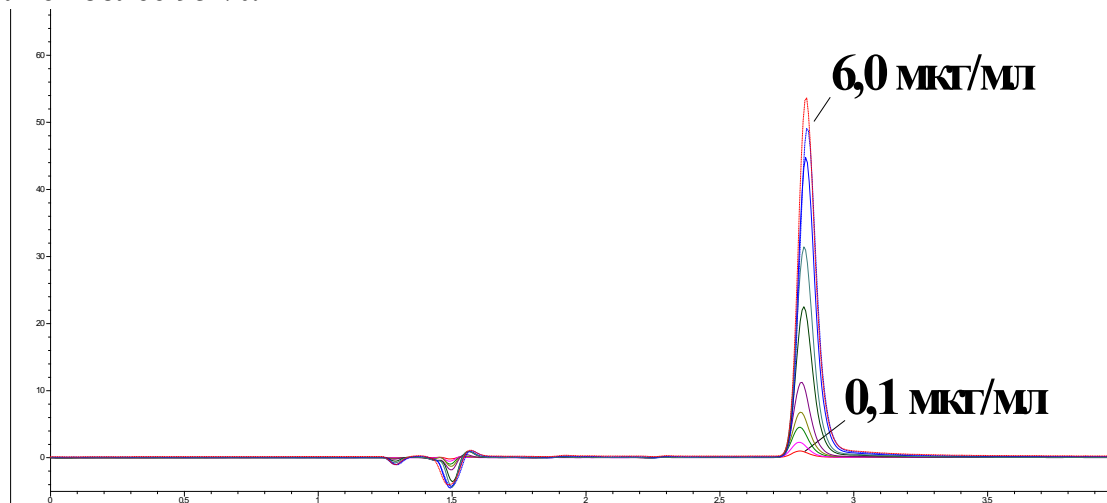


Рис. Хроматограммы: модельных растворов РСО клофелина гидрохлорида для градуировочного графика (0,1 – 6,0 мкг/мл)

Смывы с поверхности фармоборудования отбирают хлопковыми аппликаторами (свабами) Alpha® Sampling Swab марки TX 715, смоченными в 96% спирте Р. Аппликатор со смывом с поверхности предварительно очищенного фармоборудования (площадь смыва – 100 см²) помещают в химический стакан вместимостью 25 мл, прибавляют 5,0 мл метанола и проводят десорбцию в течение 10 мин. Полученный раствор фильтруют через мембранный фильтр (0,20 мкм; Minisart RC 15, «Sartorius», Германия) и хроматографируют на жидкостном хроматографе с УФ-детектором в

изократическом режиме при таких условиях: подвижная фаза: 0,22 % раствор натрия октансульфоната :метанол : кислота фосфорная (400:600:1,0); скорость подвижной фазы 1,5 мл/мин; температура колонки 40°C; время хроматографирования 4 мин; детектирование при длине волны 220 нм; объём инъекции 20 мкл.

Время удерживания пика клофелина (2,8 мин) совпадает с временем удерживания пика клофелина на хроматограмме модельных растворов РСО клофелина гидрохлорида для градуировочного графика. Это подтверждает тождественность АФИ клофелина гидрохлорида, присутствующего в смывах, и в соответствующем растворе РСО, а также отсутствие в смывах продуктов деградации этого АФИ.

Содержание клофелина гидрохлорида в смывах (мкг/смыв) рассчитывают по формуле: $X = C \cdot 5$, где: C – концентрация клофелина гидрохлорида, полученная по градуировочному графику, в мкг/мл.

С учетом общей площади рабочего оборудования, контактируемого с продуктом на производственном участке, установлено, что практическое предельно допустимое значение остатков клофелина гидрохлорида в пробе (в смыве с площади $S_1 = 100 \text{ см}^2$) равно $F_{crit} = 2,04$ мкг, которое превосходит ПКО в смыве (0,39 мкг). Это означает, что данная методика позволяет обнаруживать и достоверно определять остаточные количества предшествующего продукта (клофелина гидрохлорида) с учетом требований к очистке оборудования.

С использованием разработанной методики проведено определение остаточных количеств клофелина гидрохлорида на поверхностях фармооборудования при производстве АФИ "КЛОФЕЛІН" на участке химического производства органических продуктов (таблица).

Таблица. Результаты определения остаточных количеств клофелина гидрохлорида

| Проба | Найдено клофелина гидрохлорида, мкг |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| <u>Сушильный шкаф 51-2:</u> | |
| №1 (дверца) | 8,7 |
| №2 (ниж. полка) | 8,2 |
| <u>Кювета:</u> | |
| №3 | 8,6 |
| №4 | 8,9 |
| <u>Сборник С 76</u> | |
| №5 | 9,4 |

Как видно из таблицы, все результаты определения остаточных количеств клофелина гидрохлорида на поверхностях сушильного шкафа, кювет, сборника С 76 превосходят практическое предельно допустимое значение его остатков в смыве ($F_{crit} = 2,04$ мкг), что свидетельствует о необходимости дальнейших стадий отмывки в ходе валидации процесса очистки фармацевтического оборудования.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬФА-ГОРЬКИХ КИСЛОТ В ХМЕЛЕ

Чердниченко Е.В.

Одесская национальная академия пищевых технологий
okorochoco@gmail.com

Хмель является богатым источником соединений полифенольной природы, относящихся к таким классам, как флавоногликозиды, пренилованные флавоноиды и производные дигидроксикоричной кислоты. Благодаря чему он является одним из основных компонентов при производстве пива, а также находит широкое применение в фармацевтической промышленности и при производстве биологически активных добавок. Одной из важнейших характеристик в пивоварении является содержание в хмеле горьких кислот, а именно α -горьких кислот.

В настоящей работе представлены результаты исследования по разработке методики люминесцентного определения α -горьких кислот (α -ГК) в хмеле с использованием сенсibiliзированной люминесценции иона Tb(III).

α -горькие кислоты хмеля содержат дикарбонильный фрагмент и, очевидно, подобно β -дикетонам образуют комплексы с ионами лантанидов.

Спектр поглощения этанольного раствора α -ГК характеризуется наличием в УФ-области интенсивной полосы поглощения с максимумом 275 нм.

Энергия триплетного уровня лиганда (20500 см^{-1}), найденная из спектра фосфоресценции, соответствует энергии возбужденного уровня 5D_4 иона тербия (20500 см^{-1}), что делает возможным эффективное поглощение и последующую передачу энергии возбуждения иону Tb(III). В спектре люминесценции водно-этанольного раствора комплекса наиболее интенсивной является полоса, соответствующая сверхчувствительному переходу (СЧП) иона Tb(III) - $^5D_0 - ^7F_5$ ($\lambda = 545 \text{ нм}$), значительно слабее по интенсивности полосы с максимумами при 490, 586 и 620 нм (переходы с уровня 5D_4 на подуровни 7F_6 , 7F_4 и 7F_3 соответственно). Увеличение $I_{\text{люм. Tb(III)}}$ в присутствии α -ГК на несколько порядков величины является косвенным подтверждением того, что в данном случае имеет место образование комплексных соединений.

Интенсивность люминесценции комплексов зависит от природы растворителя. Наибольшая $I_{\text{люм.}}$ наблюдается в водно-этанольном растворе при содержании этанола 60%. Люминесценция комплексов наблюдается при pH 3,0-9,0, максимум люминесценции – при pH 5,8-6,2. Для создания необходимого значения в растворе использовали раствор уротропина (0,2 мл 40%-ного раствора).

На основании проведенных исследований разработана методика люминесцентного определения α -горьких кислот в хмеле. Выделение α -горьких кислот из хмеля проводили по методике [1].

Проверку правильности полученных результатов проводили методом «введено-найденно», а также с использованием стандартного образца хмеля с

известным содержанием. Точность и достоверность определения проверена путем статистической обработки результатов определения.

[1] Ермолаева Г.А. Справочник работника лаборатории пивоваренного предприятия – Санкт-Петерб.: Профессия, 2004. – стр. 209.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЙОДА В СЛАНЯХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

*Чернобай Ю.В.¹, Рыбалка С.Н.², Никитин С.В.², Губский С.М.², Черножук Т.В.¹,
Калугин О.Н.¹*

¹Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

²Харьковский государственный университет питания и торговли

uliachernobay@gmail.com

Йод является жизненно необходимым человеческому организму веществом для правильного функционирования щитовидной железы, которая вырабатывает тиреоидные гормоны, в частности, тироксин. Его дефицит является важнейшей причиной задержки умственного развития и приводит к серьезным патологическим нарушениям. Для решения этой проблемы составляются соответствующие рационы питания, в которых присутствуют как натуральные, так и производные продукты питания, содержащие йод в органической и неорганической формах.

Одним из важных источников поступления йода в организм человека являются морепродукты, среди которых значительное место принадлежит морским водорослям. В бурых водорослях находится наибольшее количество йода в виде йодидов и йодатов, а также йодированных аминокислот. С этой точки зрения, включение водорослей и коммерческих продуктов на их основе в рационы питания с контролем уровня их потребления требует разработки надежных методик количественной оценки содержания йода. Решению этой проблемы и была посвящена настоящая работа. В качестве объекта исследования были выбраны 4 вида бурых водорослей в виде высушенных слоевищ и сухого экстракта, являющихся коммерческими продуктами рынка Украины. Указанные продукты предполагается использовать в качестве добавки для создания функциональных пищевых продуктов массового потребления.

В качестве физико-химических методов исследования использовали кулонометрическое титрование и ионометрию. Данные электро-химические методы имеют ряд преимуществ перед многими современными методами, среди которых следует отметить экспрессность, низкая себестоимость аппаратного оформления, высокую чувствительность и статистическую надежность полученных результатов.

Особенное внимание было уделено методике пробоподготовки исследуемых образцов. Для этих целей было исследовано влияние разных факторов (температура, кислотность среды, природа химических реагентов) минерализации пробы, а в конечном результате, на эффективность перевода всех форм йода в йодид для количественной оценки общего содержания йода. Процедуру минерализации осуществляли методом сухого щелочного озоления при оптимальных температурах 420 – 460 °С. Указанная процедура предполагает предварительное измельчение сушеных слоевищ на роторном измельчителе с последующим замачиванием на 6-10 часов в растворе 0,5 М КОН и сушкой при температуре 105 °С. Йодиды, содержащиеся в золе,

переводили затем в водный раствор, который и использовали в последующем для количественного определения содержания йода.

Все используемые в исследовании химические реагенты имели квалификацию не ниже «хч». Измерение потенциала производили с помощью иономеров pH/Ionmeter (Metroohm) точностью 0,1 мВ. Концентрации растворов готовили весовым методом.

Кулонометрическое титрование проводили в гальваностатическом режиме в интервале значений тока 1-5 мА. В качестве источника стабилизированного тока выступал блок титрования Т-201М1. Контроль тока осуществляли цифровым вольтметром с точностью 0,5%. В качестве генерирующих электродов использовали платиновые электроды, помещенные в электрохимическую ячейку. Катодные и анодные пространства последней были разделены стеклянным фильтром. Контроль точки конца титрования осуществляли потенциометрическим методом с помощью пары индикаторных электродов: платинового и хлорсеребряного электродов.

В ионометрических измерениях использовали ИСЭ (серийного выпуска) ЭМ-1-01 та ЭМ-СН-01, а в качестве электрода сравнения хлорсеребряный электрод ЭСр-10103. Предварительную калибровку ИСЭ осуществляли методом ионной силы с применением 18 растворов йодида натрия в интервале концентраций 0,408-61352 ppm с добавлением индифферентного электролита нитрата калия. Результаты калибровки показали соблюдение линейности зависимости по уравнению Нернста в пределах концентрации 3-19000 ppm коэффициентом корреляции 0,9998 и с крутизной электродной функции, отличающейся от теоретической не более чем на 0,15%. Исследование методом смешанных растворов коэффициентов селективности по отношению к галогенид-анионам дали основание для прямого измерения ИСЭ в исследуемых растворах.

В результате проведенных исследований предложена методика определения содержания йода в сухих слоевищах и экстракте бурых водорослей с валидацией полученных результатов по необходимым показателям для получения статистически обоснованных величин.

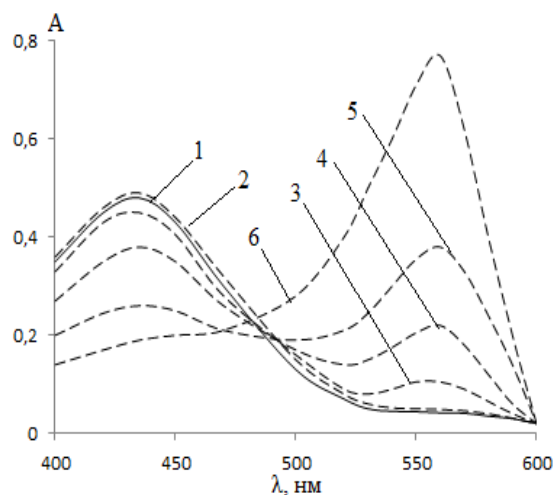
ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕНОЛОВОГО КРАСНОГО В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ЗАРЯДА

Чернявская А.Ю.

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара
anna-chernyavska@mail.ru

Катионные полиэлектролиты широко используются в качестве флокулянтов в процессе водоподготовки. ПДК для флокулянтов полиакриламидного типа составляет 2 мг/л. Для анализа флокулянтов применяют спектрофотометрические методики с различными органическими реагентами (ОР). Полимеры образуют с ОР ассоциаты, что приводит к изменению спектральных характеристик ОР.

В работе использовали органический реагент феноловый красный (ФК) и катионные полиэлектролиты-сополимеры акриламида марки FO с различной плотностью заряда. Далее приведены техническое название (плотность заряда (%), $M_r \cdot 10^{-6}$): FO4140 (5, 4), FO4400 (30, 4), FO4650 (55, 4), FO4700 (70, 4), FO4990SH (95, 8).



Спектры поглощения ФК в отсутствии (1) и присутствии (2 – 6) полиэлектролитов с различной плотностью заряда. Плотность заряда, %: 5 (2), 30 (3), 55 (4), 70 (5), 95 (6), pH 5,3.

При введении полиэлектролитов краситель переходит из однократно ионизированной формы HR^- ($\lambda_{max}=440$ нм) в двукратно ионизированную R^{2-} ($\lambda_{max}=575$ нм) (рис.1). Рассчитаны $pH_{1/2}$ и определены соотношения компонентов в ассоциатах ОР:FO. В присутствии полимеров наблюдается ускорение депротонизации ($pH_{1/2}$ смещается в более кислую область pH), соотношение компонентов в ассоциате зависит от плотности заряда полимера (табл. 1).

Табл. 1. $pH_{1/2}$ и соотношения компонентов в системе ФК:FO

| Полимер | FO4140 | FO4400 | FO4650 | FO4700 | FO4990SH |
|------------|--------|--------|--------|--------|----------|
| $pH_{1/2}$ | 8,20 | 7,23 | 6,17 | 5,30 | 4,76 |
| ФК:FO | - | 2:3 | 2:5 | 2:7 | 2:9 |

В присутствии полимеров FO4650 и FO4700 наблюдается две pK: ассоциата ФК:FO и чистого красителя. Введение неорганических солей приводит к разрушению ассоциата ФК:FO.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ Eu(III) ИЗ РАСТВОРОВ CsI С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

*Чигирин О.И.¹, Лукашова М.С.², Харченко С.Г.³, Брылева К.Ю.²,
Щербаков И. Б-Х.²*

¹ Харьковский Национальный Университет имени В.Н. Каразина

² НТК « Институт монокристаллов» НАН Украины

³ Институт органической химии НАН Украины

oleg.chigirin@gmail.com

Монокристаллы галогенидов щелочных металлов находят широкое применение в сцинтилляционной технике. Особое место в данном классе сцинтилляторов занимают материалы на основе монокристаллического иодида цезия, характеризующиеся высоким световыходом и хорошими кинетическими характеристиками.

При выращивании монокристаллов часто используются легирующие добавки, улучшающие их оптические свойства. В качестве активатора, например, используется европий, содержание которого строго регламентируется как в исходном сырье, так и в готовом монокристалле. Для контроля содержания европия в исходном сырье необходимы высокочувствительные методики, обеспечивающие нижнюю границу определяемых содержаний на уровне $< 10^{-5}$ мас. %.

Одним из путей повышения чувствительности определения европия является использование предварительного сорбционного концентрирования. В данном случае важным параметром сорбционного материала является избирательность извлечения необходимого анализа из матрицы. Для селективного извлечения ионов Eu(III) используют различные сорбционные материалы, поверхность которых модифицирована специфическими лигандами, в том числе – макроциклическими соединениями, в частности, калликсаренами.

Для селективного сорбционного извлечения ионов Eu(III) из высокосолевых растворов CsI в работе использовали силанизированный силикагель с иммобилизованным на его поверхности 5,11,17,23-тетраakis-(диизопропоксифосфорилметил)-25,26,27,28-тетрагидрокситиакаликс[4]ареном. Оптимизированы условия концентрирования и десорбции ионов Eu(III) с поверхности сорбента. Для получения количественных характеристик сорбционных процессов равновесную концентрацию ионов Eu(III) в растворах определяли методом спектрофлуориметрии; концентрацию Eu в растворах после десорбции – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Показано, что предложенная методика позволяет с высокой точностью определять содержание Eu(III) в CsI и характеризуется нижней границей определяемых содержаний на уровне $5 \cdot 10^{-7}$ мас. %.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ С ДОБАВКАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОБЪЕКТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПРИМЕРЕ RAPHANUS SATIVUS

Шутка В.Д., Борейко О.С., Ефимов П.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

victoria.shutka@yandex.ua

Проблеме влияния химических факторов на окружающую среду уделяется значительное внимание. Вместе с тем, сложность и нелинейность процессов в экологических системах не позволяет надежно прогнозировать их реакцию на антропогенное воздействие. Поэтому представляется целесообразным развитие модельных подходов к рассмотрению экологических систем и факторов влияния на них. Одним из наиболее значимых аспектов этой проблемы является влияние химического состава окружающей среды на реакцию организмов.

В данной работе рассматривается моделирование зависимости прорастания семян редиса от состава раствора *in vitro*. В качестве биологического объекта выбраны семена редиса (*Raphanus sativus* var. *radicula* Pers.) как доступный, дешевый и достаточно изученный материал. Методика эксперимента основывалась на стандартных методиках биотестирования, модифицированных с учетом технических возможностей. Регулируемым фактором являлся состав раствора, в котором проращивались семена. Были исследованы различные растворы неорганических солей (преимущественно нитраты двухвалентных металлов) и растворы ряда органических веществ, а также их смеси. Определялись энергия прорастания, всхожесть и биометрические параметры, такие, например, как рост зародышевых корешков при достижении проростками стадии колеоптиля.

Анализ полученных данных показал, что существует корреляция определяемых параметров. Предложена некоторая модификация определения параметров, что позволяет без ощутимой потери точности сократить время эксперимента.

Во всех случаях биохимические и физиологические аспекты прорастания семян не рассматривались, так как это требует специального исследования. Данный недостаток компенсируется общностью подхода и позволяет применить полученные разработки к другим биологическим объектам. В то же время, учитывались факторы, влияющие на состав раствора, такие как гидролиз солей, комплексообразование, ионная сила и т.д. Были предложены и проанализированы различные математические модели исследованных систем. Определены параметры моделей и их прогностическая способность.

Полученные подходы позволяют с единых позиций рассмотреть влияние химических соединений различной природы на биологические объекты.

Результаты могут представлять интерес для специалистов в области экологии, физиологии растений и сельского хозяйства.

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ФОРМУВАННЯ МАНГАНВМІСНОЇ МЕТАЛОКСИДНОЇ СИСТЕМИ НА СПЛАВІ АЛ25 МЕТОДОМ ПЕО

Андрощук Д.С., Сахненко М.Д.

Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут»
dmutro.stepanovuch@gmail.com

В даний час матеріали на основі оксидів перехідних металів, а також змішаних оксидних систем широко використовуються в приладо- і машинобудуванні, радіоелектронній та хімічній промисловості. Одним з перспективних напрямів застосування оксидних матеріалів є гетерогенний каталіз, зокрема, сформований на робочих поверхнях камер згоряння ДВЗ манганвмісний оксидний шар сприяє більш повному згорянню палива, а також суттєво зменшує кількість токсичних газових утворень (CO , NO_x).

Метод плазово-електролітичного оксидування дозволяє формувати на вентильних металах і їх сплавах анодні шари, що містять поряд з оксидом металу підкладки також оксиди і сполуки на основі компонентів електроліту. Можливість варіювання складу оксидних шарів, синтезованих даним методом, значно розширює області їх функціонального застосування [1].

Метою електрохімічних досліджень було вивчення процесу синтезу покриттів в мікродуговому режимі, а також дослідження їх структури, складу і функціональних властивостей.

Покриття змішаними оксидами $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ синтезували методом плазово-електролітичного оксидування на алюмінієвому сплаві АЛ25 з високим вмістом кремнію. Обробку проводили в гальваностатичному режимі за густин струму $5\text{--}25 \text{ А/дм}^2$ протягом $30\text{--}60$ хв. в лужно-перманганатному розчині до кінцевого напруги $180\text{--}240 \text{ В}$ (рис.1).

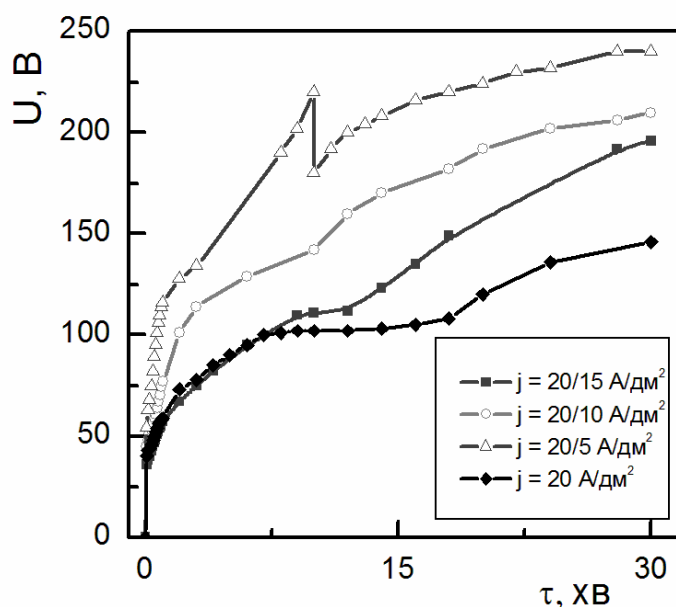
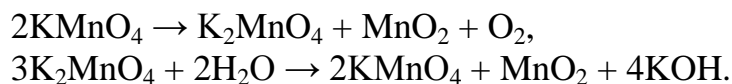


Рис 1. Хронограми напруги формування системи $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ за різних режимів оксидування

Склад і морфологія поверхні оксидних покриттів характеризуються рівномірним розподілом елементів по всій площі. Крім того, в порівнянні зі складом сплаву, в поверхневих шарах не тільки відсутні сліди легувальних компонентів, але і значно знижений вміст алюмінію і кремнію, тоді як концентрація марганцю зростає практично на порядок. Отримані результати дозволяють припустити, що оксиди магану MnO_x , для яких стехіометричний індекс за киснем становить $x = 1,71-1,87$, вбудовуються в матрицю оксиду алюмінію і формують зовнішній шар покриття за рахунок одночасного протікання процесу оксидування і термохімічних реакцій в зоні іскріння за участю перманганату:



Таким чином, забезпечується висока адгезія до підкладки, високі значення питомої поверхні та концентрація марганцю на рівні 60 - 70 мас. % (рис. 2).

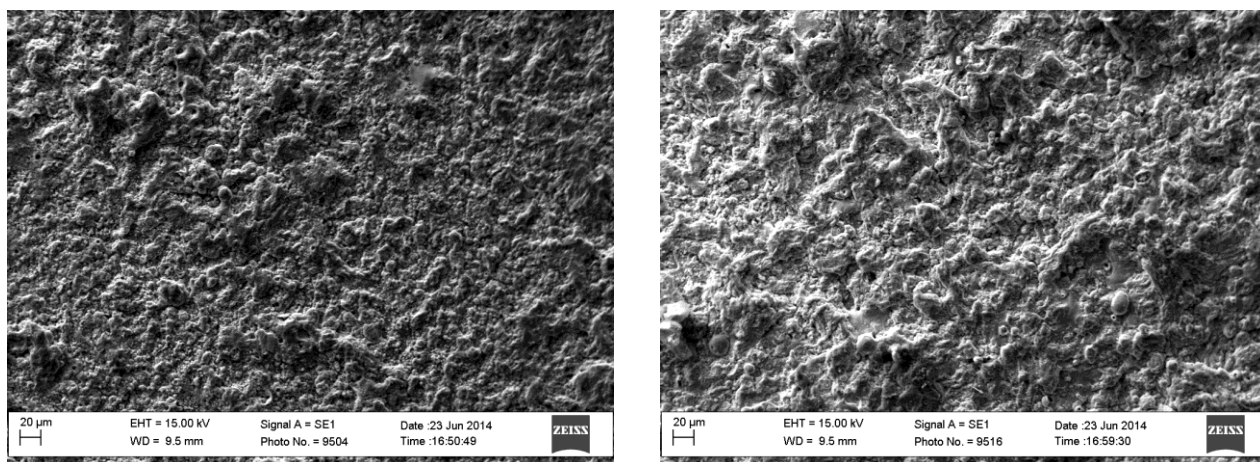


Рис.2 – Мікрофотографії покриттів системи $Al_2O_3 \cdot Mn_xO_y$ на сплаві АЛ25

Каталітичні властивості змішаних оксидних систем було протестовано в реакції безполум'яного окиснення бензолу. Експеримент проводили на лабораторному стенді в трубчастому проточному реакторі з кварцового скла з коаксіально намотаною нагрівальною спіраллю. Концентрацію СО на виході з реактора фіксували сигналізаторами-аналізаторами «Дозор». За отриманими даними синтезована оксидна система наближається до показників каталізаторів на основі металів платинової групи.

[1] Sahnenko N.D., Ved' M.V., Zin' I.N., Kornii S.A. The principles of aluminum alloys' corrosion resistance increasing: surface homogenization // Ukrainian Chemistry Journal. – 2010. – Vol. 76. – no 9. – pp. 50–55.

АНТИКОРОЗІЙНИЙ ЗАХИСТ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ ЕПОКСИДНО-ПОЛІСИЛОКСАНОВИМИ КОМПОЗИТАМИ КАТІОННОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Атаманова Г.А., Лига Р.І., Михальчук В.М., Леонова Н.Г.

Донецький національний університет

lygarita@mail.ru

Одним із способів поліпшення експлуатаційних характеристик полімерів є введення до їх складу наповнювачів. Завдяки цьому стає можливим підвищення механічної міцності й термічної стабільності, та/або стійкості до дії багатьох розчинників і агресивних середовищ.

Альтернативою екологічно небезпечним антикорозійним хроматним покриттям можуть бути органо-неорганічні композити, отримані золь-гель методом. Для їх одержання проводять гідроліз і поліконденсацію алкоксисиланових прекурсорів [1] з наступним твердненням органічної матриці, наприклад, за механізмом катіонної полімеризації або амінного тверднення [2]. Завдяки своїм бар'єрним властивостям, високій адгезії до металів, хімічній інертності й зручності застосування при температурі навколишнього середовища, такі полімерні системи можуть виявити себе в якості ефективних захисних покриттів, наприклад, до широко використовуваних сплавів алюмінію [3].

У даному дослідженні розроблено методику одержання прозорих епоксидно-полісилоксанових нанокompозитів катіонної полімеризації на основі тетраетоксисилану та епоксидної смоли EPONEX 1510 з використанням золь-гель методу. Проведені досліди показали ефективність використання трифториду бора (15%-вий розчин в діетиленгліколі) в якості каталізатора катіонної полімеризації для одержання таких епокси-неорганічних матеріалів. При невеликому вмісті полісилоксанового наповнювача (всього кілька масових відсотків) композити мають малий вихід золь-фракції, високі значення мікротвердості, добру адгезію до алюмінієвої поверхні та стійкість до термічного окиснення.

Було одержано тонкі композиційні покриття на металевій поверхні. Потенціодинамічним методом оцінено їх антикорозійні властивості з використанням потенціостата ПИ-50-1, програматора ПР-8 и трьохелектродної комірки. Робочим електродом була алюмінієва пластинка (сплав Д16) з покриттям або без покриття. Робоча площа поверхні сплаву складала 1 см². Всі виміри було проведено у водному 3 %-вому розчині хлориду натрію за кімнатної температури. Перед поляризаційними вимірами робочий розчин продували аргоном на протязі 30 хвилин з метою видалення з нього кисню повітря.

Встановлено, що вивчені гібридні плівкові покриття практично не впливають на значення потенціалу корозії й потенціалу піттингової корозії металу. Однак при вмісті полісилоксанової складової 1-1,5 мас. % підвищується антикорозійний опір від 0,250 кОм·см² (непокритий сплав) до 0,396 – 0,996 кОм·см² для покритої алюмінієвої пластинки. При цьому зменшується

щільність струму корозії до $6,31 \cdot 10^{-5}$ – $2,51 \cdot 10^{-5}$ А·см⁻². Розрахована ефективність антикорозійного захисту пластин полімерними покриттями складає 36,9 – 74,9 %.

Подальше збільшення вмісту наповнювача в епоксидно-полісилоксанових композитах призводить до погіршення антикорозійних властивостей покриттів на їх основі: антикорозійний опір знижується, щільність струму корозії збільшується, в результаті чого ефективність антикорозійного захисту алюмінієвого сплаву зменшується. Це може бути пов'язано з тим, що з підвищенням вмісту полісилоксанової складової відбувається загальне збільшення концентрації спирту та води в композиції, яке в свою чергу збільшує ймовірність перебігу можливих реакцій обриву кінетичних та матеріальних ланцюгів.

За допомоги мікроскопії показано, що взагалі руйнування поверхні сплаву, покритого композитом, під час проведення корозійних експериментів відбувається в меншій мірі, ніж “чистого” Д16. Це виявляється в меншій кількості дефектів поверхні.

Таким чином, одержано однорідні композити на основі циклоаліфатичної епоксидної смоли й продукту гідролітичної поліконденсації алкоксисилану з використанням золь-гель методу й катіонної полімеризації та покриття, що виявляють захисні властивості.

[1] Corrosion protection evaluation of silica/epoxy hybrid nanocomposite coatings to AA2024 / H. Pirhady Tavandashti, C. Санджаки, T. Shahrabi // Progress in organic coatings. – 2009. – V.65. – P. 182-186.

[2] The role of crosslinkers in epoxy-amine crosslinked silicon sol-gel barrier protection coatings / A.J. Vreugdenhil, V.J. Gelling, M.E. Woods, et al // Thin Solid Films. – 2008. – V. 517, N 2. – P. 538.

[3] Dynamics and corrosion resistance of amine-cured organically modified silicate coatings on aluminum alloys / K.H. Wu, T.C. Chang, C.C. Yang, G.P. Wang // Thin solid films. – 2006. – V.513. – P. 84-89.

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КВИНТА-ВИЛЛАРДА И ЛИ-УИТТОНА ДЛЯ РАСТВОРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Бахмет А.В., Рубцов В.И.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

anastasia.bahmet@yandex.ua

Описание концентрационной зависимости электропроводности растворов дикарбонových кислот, определение электрокинетических параметров ионов и констант равновесий в этих растворах осложнено по сравнению с растворами 1-1 валентных электролитов наличием двухзарядных ионов и продуктов их протонизации, участвующих в процессе переноса заряда. Это осложняет характер межионных взаимодействий и увеличивает число параметров, необходимых для описания электропроводности раствора, осложняет определение параметров из экспериментальных данных. Для водных растворов часть параметров для некоторых ионов известна из измерений электропроводности сильных электролитов и проблема упрощается. Нами рассмотрена проблема в целом, в перспективе применения для описания электропроводности двухосновных кислот в неводных растворах. За основу взяты теоретические уравнения электропроводности для несимметричных электролитов: полное уравнение Ли-Уиттона [1]

$$\Lambda = \Lambda^0 \left[1 + C_1(\beta\kappa) + C_2(\beta\kappa)^2 + C_3(\beta\kappa)^3 \right] - \frac{(\rho\kappa)}{(1 + \kappa R)} \left[1 + C_4(\beta\kappa) + C_5(\beta\kappa)^2 + \frac{\kappa R}{12} \right]$$

и уравнение Квинта-Вилларда [2]

$$\Lambda = \Lambda^0 - S \cdot I^{1/2} + E' \cdot I \cdot \ln I + J_1 \cdot I - J_2 \cdot I^{3/2},$$

основанные на схожих теоретических представлениях, но имеющие различное математическое решение.

Рассмотрена проблема уменьшения общего числа параметров за счет замены индивидуальных размеров ионов R_i одним обобщенным параметром R , оптимизация которого при обработке данных водных растворов щавелевой, малоновой и янтарной кислот даже дает меньшую дисперсию.

Вторая проблема – оценка электрокинетических параметров протонированных анионов. Поскольку вклад каждого из ионов в общую молярную проводимость определяется его подвижностью и концентрацией в растворе, количественное определение предельной подвижности каждого из них возможно только при ее значимом влиянии на общее измеряемое свойство. Поэтому из данных электропроводности растворов слабых двухосновных кислот точное определение параметров двухзарядных анионов не представляется возможным – доля их в растворе и влияние на общую электропроводность раствора мала. Как правило, эти величины берут из результатов исследования электропроводности солей. Нами предложена и проведена совместная обработка данных изучения электропроводности растворов двухосновных кислот и кислых солей. В результате совокупного определения электрокинетических параметров растворов найдены

самосогласованные значения, удовлетворяющие как для растворов кислот, так и солей при меньшем уровне погрешности описания эксперимента. На рисунке приведены данные совместной оптимизации результатов исследования малоновой кислоты и ее кислой соли по уравнению Квинта-Вилларда в сравнении с литературными данными.

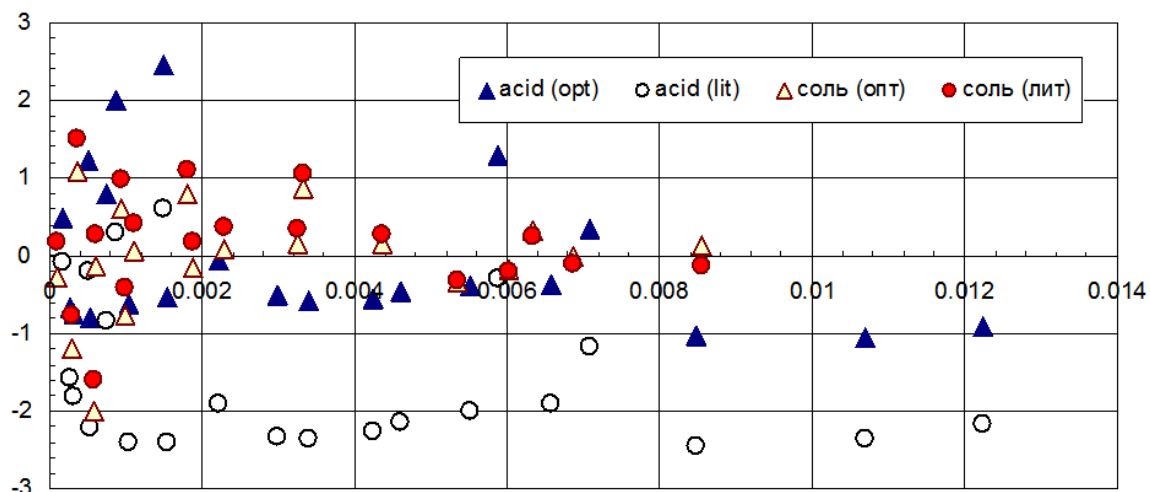


Рис.1. Результаты совместной обработки измерений малоновой кислоты и ее кислой соли

Наиболее оптимальным способом изучения электропроводности растворов несимметричных электролитов, в том числе и дикарбоновых кислот, является изучение смешанных растворов кислоты и ее основной соли в таких заданных соотношениях, чтобы в общем массиве данных проявилось доминирующее влияние каждого из изучаемых ионов. Более того, смещение равновесий диссоциации кислоты солью позволяет создать условия преимущественного проявления какой-либо из ступеней диссоциации, что позволяет однозначнее определить и константы равновесий диссоциации. Решение такой задачи требует таких теоретических уравнений, которые бы представляли эксперимент не хуже погрешности опыта. Математическое описание электропроводности смеси слабой двухосновной кислоты и ее основной соли в произвольном соотношении в виде уравнений Квинта-Вилларда не удобны, и для этих целей целесообразно использовать уравнения Ли-Уиттона.

Совместная обработка данных электропроводности растворов кислот и их солей с использованием полного уравнения Ли-Уиттона с обобщенным параметром наибольшего сближения R обнаружило значительное улучшение согласия с экспериментальными данными.

- [1] Lee W.H. and Wheaton R.J., Conductance of Symmetrical and Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. // J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 1979, V.74, p. 743-750.
 [2] Quint J., Viillard A. Electrical Conductance of Electrolyte Mixtures of Any Type // J. Solut. Chem., 1978, V. 7, p. 533-548.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОКИСНЮВАЛЬНИХ ТА ТЕРМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В СИСТЕМІ: ОЛІЯ – ЛІПІДО – МАГНЕТИТОВА СУСПЕНЗІЯ

*Бершадський Б.В., Барсова З.В., Цихановська І.В., Алдександров О.В.,
Люха М.Г.*

Українська інженерно-педагогічна академія, м.Харків
zoia_barsova@mail.ru

Головною проблемою при зберіганні та використанні олій є їх окиснення і, особливо, процеси термоокиснення, циклізації і термopolімеризації, що протікають при використанні олій в умовах підвищених температур, наприклад, при жарінні навіть при низьких концентраціях кисню [1].

Таким чином, гальмування окислювальних та термічних перетворень олій та жирів має велике значення для життєдіяльності людини та народного господарства в цілому.

Аналіз наукових досліджень і публікацій з питань якості жирів, подовження терміну їх зберігання, їх перетворень при дії кисню і температури показав, що до теперішнього часу дослідження з пошуку добавок, що перешкоджають проходженню окислювальних і деструктивних процесів в жирах продовжуються з наростаючою інтенсивністю [2].

Для попередження деструктивних процесів в олії додають різні добавки, в тому числі і антиоксиданти - речовини, що гальмують реакцію окиснення олій, і призначені, для продовження термінів їх зберігання [1,2].

Одним із антиоксидантів може слугувати магнетит (Fe_3O_4) - компонент складової ліпідно - магнетитової суспензії (ЛМС). ЛМС з точки зору колоїдної хімії є стійкою високодисперсною гетерогенною системою ліофобного типу з високою мірою ліофілізації стабілізуючих часток магнітного матеріалу в дисперсійному середовищі. Маючи властивості антиоксиданта (за рахунок двовалентного заліза у магнетиті), дрібnodисперсного феромагнетика, ЛМС дозволяє по новому вирішити багато науково-технічних і медико-біологічних завдань.

ЛМС має унікальне поєднання текучості, і здібності взаємодіяти на відчутному рівні з магнітним полем. Властивості ЛМС визначаються сукупністю характеристик компонентів, які входять до її складу (твердої магнітної фази, дисперсійного середовища і стабілізатора), змінюючи які можна в досить широких межах змінювати фізико-хімічні параметри ЛМС залежно від умов їх використання [3].

Метою даної роботи було дослідження впливу магнетитової суспензії на процеси окиснення і термopетворення в системі олія – ліпідно – магнетитова суспензія.

У попередніх дослідженнях авторами було встановлено, що використання ліпідно - магнетитової суспензії значно підвищує термін зберігання різних рослинних олій та твердих жирів [3]. Але залишається не вивченим вплив кількості ЛМС на зниження ступеню окиснення олій при їх нагріванні в циклічному режимі.

Тому в даних дослідженнях вивчали вплив добавки ліпідів – магнетитової суспензії на змінення ступеню окиснення рослинних олій, при багаторазовій їх термообробці при температурах 160 – 200°C. Для дослідження термоциклічного навантаження було використано: ЛМС - 0,75-1,0 мас.% і олію – 99,0-99,25 мас.%.

В підготовлену олію додавали ліпідів - магнетитову суспензію, нагрівали отриману суміш до температури 160 – 200°C і витримували протягом 2 хвилин, після чого відбирали пробу олії для фізико-хімічних досліджень. Даний експеримент повторювали 10 разів. В результаті отримували 10 проб рослинної олії з ліпідів – магнетитовою суспензією.

Результати дослідження впливу добавки ліпідів – магнетитової суспензії на процеси окиснення соняшникової олії при багаторазовій термообробці показали, що додавання 0,75-1,0 мас.% ліпідів - магнетитової суспензії в соняшкову олію уповільнює процеси окиснення та позитивно впливає на органолептичні показники отриманої продукції, а також подовжує термін зберігання.

В результаті проведених досліджень було одержано такі значення величин йодного, кислотного та пероксидного чисел після десяти циклів нагрівання до температури 160°C – 200°C:

йодне (в г I₂/100 г): 103,0 для олії без добавки ЛМС і 139,0 для олії з добавкою ЛМС;

пероксидне (в ммоль ½O/кг): 3,40 для олії без добавки ЛМС і 2,05 для олії з добавкою ЛМС;

кислотне (мг КОН/г): 0,68 для олії без добавки ЛМС й 0,21 для олії з добавкою ЛМС.

[1] Тютюнников Б.Н. Химия жиров [Текст]. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос. –1992. – 448с.

[2] Демидов І.М. Вплив ступеня ненасиченості олій на склад вторинних продуктів їх окиснення [Текст]: тез. доп. Міжнародної науково-технічної конференції «Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олії - жирової та молочної галузей» / І. М. Демидов, А. В. Григорова: Україна, м. Київ, 22-23 березня 2012 р. – Київ, 2012 р. – С.12-15.

[3] Илюха Н. Г. Технология производства и показатели качества пищевой добавки на основе магнетита [Текст] / Н. Г. Илюха, З. В. Барсова, В. А. Коваленко, И. В. Цихановская // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2010. — Т. 6, № 10 (48). — С. 32–35.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА LiBOB В γ -БУТИРОЛАКТОНЕ И СМЕСИ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА С 1,2 – ДИМЕТОКСИЭТАНОМ ПРИ 25 °С

Бородавка Е.С., Черножук Т.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

borodavkaekaterina@gmail.com

Применение высокопроводящей литиевой соли в органическом растворителе в качестве электролита является необходимым условием для получения высокой эффективности работы литиевых батарей. Хорошо известно, что проводимость раствора электролита зависит от диэлектрической проницаемости (ДП) и вязкости раствора. Высокая диэлектрическая проницаемость облегчает диссоциацию соли, а низкая вязкость – способствует движению ионов в растворе [1]. Поэтому, значительные усилия в исследовании литиевых источников тока посвящены изучению солей лития в апротонных органических растворителях и их смесях.

Широкое применение находят такие растворители как пропиленкарбонат (ПК), 1,2-диметоксиэтан (1,2-ДМЭ), γ -бутиролактон (γ -БЛ) и их смеси. ПК имеет высокую ДП ($\epsilon = 64,96$), а 1,2-ДМЭ – низкую вязкость ($\eta = 0,409 \cdot 10^{-3}$ Па·с). Смесь этих растворителей интересна тем, что дает малое возрастание вязкости ($\eta = 0,9763 \cdot 10^{-3}$ Па·с) с понижением температуры при сохранении высокого значения ДП ($\epsilon = 34,72$), что существенно расширит температурный интервал работоспособности элементов [2]. γ -БЛ имеет подобные свойства со смесью ПК+1,2-ДМЭ, а именно: $\epsilon = 41,6$; $\eta = 1,732 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Целью работы было установление закономерностей влияния концентрации LiBOB на плотность растворов в γ -БЛ и смеси ПК с 1,2-ДМЭ. В работе было проведено измерение плотности γ -БЛ, смеси растворителей ПК+1,2-ДМЭ (1:1) и растворов с концентрацией LiBOB от $4,5 \cdot 10^{-4}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ при температуре 25°C. Рассчитаны парциальные мольные объемы и собственные объемы ионов (Li^+ и BOB^-).

Определен вклад растворителя в изменение объема в связи со структурными изменениями (\bar{V}_{solv}^0) для системы LiBOB в смеси ПК + 1,2 – ДМЭ при бесконечном разведении по соотношению 1.

$$\bar{V}_{solv}^0 = \bar{V}_2^0 - \bar{V}_{intr,+}^0 - \bar{V}_{intr,-}^0; \quad \bar{V}_{solv}^0 = -113,5 \text{ см}^3/\text{моль} \quad (1)$$

Отрицательное значение \bar{V}_{solv}^0 свидетельствует о том, что анион бис(оксалато)бората оказывает разрыхляющее влияние на растворитель в ближайшем окружении.

Из первичных экспериментальных данных по плотности растворов LiBOB в смеси ПК+1,2 – ДМЭ (1:1) были рассчитаны величины кажущегося мольного объема V_ϕ электролита в растворе по уравнению 2. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

$$V_{\phi} = \frac{M_c}{d_0} + 1000 \left(\frac{d_0 - d}{c \cdot d_0} \right), \quad (2)$$

где M_c – молярная масса электролита; d_0 – плотность чистого растворителя при данной температуре; d – плотность i -го раствора при температуре эксперимента; c – молярная концентрация электролита.

Табл. 1. Значения кажущегося мольного объёма V_{ϕ} LiBOB в смеси ПК+1,2 – ДМЭ (1:1) при температуре 25°C

| V_{ϕ} , см ³ /моль | c , моль/дм ³ |
|------------------------------------|----------------------------|
| 23,32 | $4,890 \cdot 10^{-4}$ |
| 23,49 | $1,087 \cdot 10^{-3}$ |
| 23,84 | $3,438 \cdot 10^{-3}$ |
| 24,08 | $5,677 \cdot 10^{-3}$ |
| 25,32 | $2,627 \cdot 10^{-2}$ |

При анализе экспериментальных данных получена зависимость плотности растворов LiBOB в смеси ПК+1,2 – ДМЭ (1:1) от концентрации рис.1.

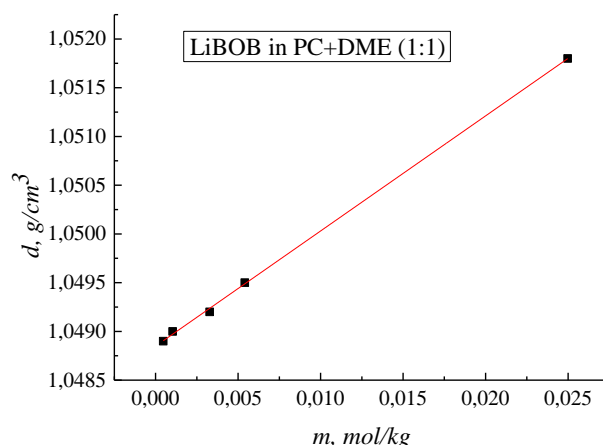


Рис. 1. Зависимость плотности растворов LiBOB в смеси ПК+1,2 – ДМЭ (1:1) от концентрации.

Из рис. 1. видно, что зависимость плотности растворов LiBOB в смеси растворителей ПК+1,2 – ДМЭ (1:1) от концентрации растворенного вещества линейна и описывается уравнением:

$$d_{p-pa}^{25} = 0,1181 \bar{m} + 1,0488, \quad (3)$$

\bar{m} – концентрация раствора, выраженная в молях растворенного вещества на массу раствора.

Зависимость плотности растворов LiBOB в γ -БЛ от концентрации также имеет линейный вид и описывается аналогичным уравнением.

[1] Ishikawa M., Wen S.-Q., Matsuda Y.// J. Pow. Sour. – 1993. – N18. – P. 229-236.

[2] Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. – М: Энергоиздат, 1992. – 240 с.

СИНТЕЗ S-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА «БУСОФІТ»

Вакалюк А.В.¹, Гріщенко Л.М.¹, Безугла Т.М.¹, Радкевич В.З.², Діюк В.Є.¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка

²Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі

vakaliukanna@ukr.net

Модифікування поверхневого шару вуглецевого волокна (ВВ) дозволяє створити високоактивні гетерогенні кислотно-основні каталізатори, що знаходять широке застосування у таких важливих промислових процесах, як дегідратація, ізомеризація, синтез етерів та естерів тощо. Перспективність використання таких каталізаторів обумовлена комплексом властивостей ВВ, серед яких найбільш важливими є термічна і гідролітична стійкість вуглецевої матриці.

Метою роботи було одержання зразків ВВ з нанесеними S-вмісними функціональними групами, дослідження каталітичних властивостей синтезованих матеріалів у реакції дегідратації ізопропанолу та порівняння їх із промисловим каталізатором «Dowex».

Як вихідний матеріал використовували промислове вуглецеве волокно марки «Бусофіт», отримане при карбонізації і активації віскозного волокна. Вихідні характеристики ВВ: $S_{\text{ВЕТ}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$ та $V_S = 0,63 \text{ см}^3/\text{г}$.

У роботі використовували газофазний метод модифікування вихідного волокна парами сірки в потоці аргону при температурах 500, 600, 700 та 800°C (температури синтезу вказані в позначеннях синтезованих зразків). Отримані матеріали окиснювали 30%-м розчином пероксиду водню для одержання в поверхневому шарі SO₃H-груп.

Каталітичну активність модифікованих ВВ досліджували у газофазній реакції дегідратації ізопропанолу. За міру каталітичної активності було обрано температуру 50%-го перетворення ($t_{50\%}$) ізопропанолу в пропілен.

На рисунку наведені температурні залежності виходу пропілену для синтезованих зразків вуглецевого волокна «Бусофіт» та каталізатора «Dowex». Встановлено, що для всіх отриманих волокон спостерігається повне перетворення ізопропанолу в пропілен, а $t_{50\%}$ складає 140, 145, 170 та 210°C для зразків ВВ/S/500; ВВ/S/600; ВВ/S/700 та ВВ/S/800, відповідно. Промисловий каталізатор є менш активним в умовах газофазної реакції дегідратації ізопропанолу і $t_{50\%}$ становить для нього 255°C (рис. 1.). Активність отриманих каталізаторів зберігається при багаторазовому використанні.

Отже, зразки ВВ, модифіковані парами сірки з наступним окисненням пероксидом водню, є високоактивними та термічно стійкими кислотно-основними каталізаторами.

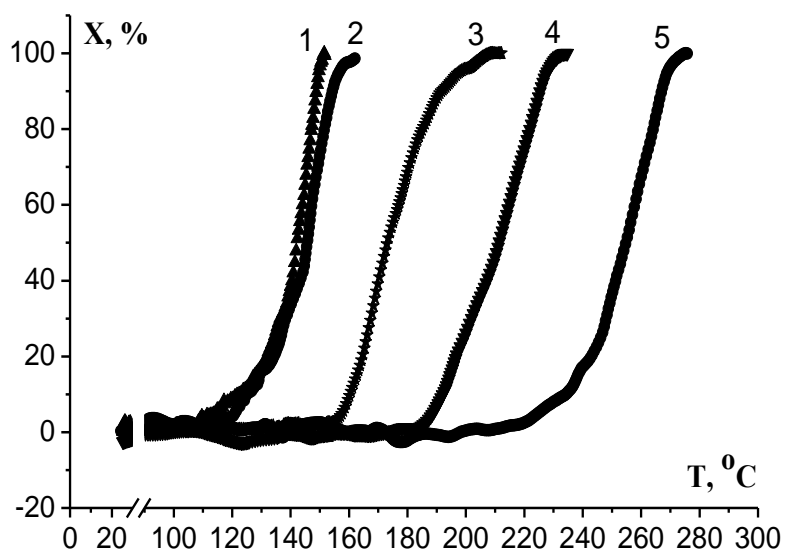


Рис. 1. Температурні залежності ступеня перетворення ізопропанолу в пропілен для сірковмісних ВВ та каталізатора «Dowex»: 1-BB/S/500; 2-BB/S/600; 3-BB/S/700; 4-BB/S/800 і 5-«Dowex».

СИНТЕЗ ТЕРНАРНЫХ СПЛАВОВ КОБАЛЬТА С ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ

*Гапон Ю.К.¹, Ненастина Т.А.², Козяр М.А.¹, Глушкова М.А.¹, Ведь М.В.¹,
Сахненко Н.Д.¹*

¹Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,

²Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет
yuliano4ka@inbox.ru

В настоящее время значительное внимание привлекают материалы с высоким уровнем функциональных свойств – прочные, коррозионностойкие, каталитически активные, технологические процессы синтеза которых минимизируют техногенную нагрузку на окружающую среду. Некоторые покрытия, в особенности многокомпонентные, можно получить только гальваническим способом, так как другие пути либо неэффективны, либо экономически не целесообразны. Особенно это актуально для покрытий сплавами, компонентами которых являются тугоплавкие элементы (вольфрам, молибден, цирконий). Тернарные сплавы кобальта с тугоплавкими металлами позволяют повысить прочностные характеристики, увеличить диапазон температур их использования, придать материалам коррозионную стойкость и твердость [1]. Поэтому актуальной становится задача разработки стабильного электролита и режима электролиза для получения покрытий тернарных сплавов кобальт-молибден-вольфрам и кобальт-молибден-цирконий.

Электрохимическое осаждение тернарных сплавов Co–Mo–W проводили из дифосфатно-цитратного электролита постоянным током амплитудой $2 \div 8$ А/дм² [2]. Соотношение концентраций ионов $\text{Co}^{2+} : \text{WO}_4^{2-} : \text{MoO}_4^{2-}$ в электролите варьировали в диапазоне 1: 1: 1 \div 1: 10: 10 при постоянном значении концентрации $\text{Co}^{2+} \approx 0,1$ моль/дм³ (табл. 1).

Табл. 1. Состав электролитов для осаждения тернарных сплавов Co–Mo–W

| Компоненты электролита | Концентрация, моль/л | | | |
|---|----------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,1 | | | 0,03 |
| $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,06 | 0,1 | 0,16 | 0,15 |
| $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,04 | 0,08 | 0,12 | 0,15 |
| $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ | 0,2 | | | 0,3 |
| $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | 0,3 | | | 0,2 |

Установлено, что из вышеприведенных электролитов при pH 8 – 10 можно формировать блестящие покрытия с высокой адгезией. Содержание тугоплавких компонентов в сплаве (рис.1), как и выход по току (ВТ), вполне закономерно снижается с ростом соотношения концентраций сплавообразующих компонентов $\text{Co}^{2+} / (\text{WO}_4^{2-} + \text{MoO}_4^{2-})$.

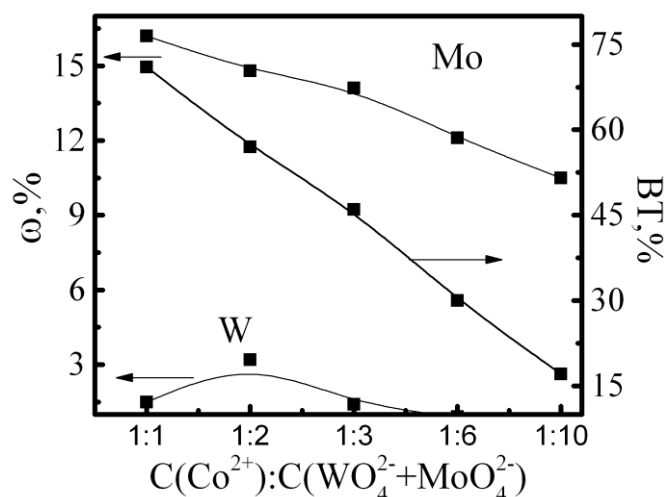


Рис. 1. Зависимость состава и ВТ сплава Co–Mo–W от соотношения концентраций комплексообразователей при гальваностатическом электролизе ($j=4 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH}= 8\div 10$)

Покрyтия сплавами Co–Mo–Zr на стальную подложку осаждали из цитратно-дифосфатного электролита в импульсном режиме. Для управления составом гальванического покрытия Co–Mo–Zr было изучено влияние pH и параметров электролиза (плотности тока, времени импульса и паузы) на содержание молибдена и циркония в сплаве [3]. Установлено, что стабильная работа электролита обеспечивается в диапазоне pH 8 – 10 при соотношении концентраций лигандов $c(\text{Cit}^{3-}) : c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) = 1 : 1$. Изменение плотности тока от 5 до 12 A/дм² способствует увеличению содержания редких элементов в сплаве, а наибольшее их количество в покрытии составляет: $\omega_{\text{Mo}} = 15,9 \%$ масс. и $\omega_{\text{Zr}} = 1,95 \%$ масс., однако в этих условиях выход по току незначителен. Исходя из вышесказанного наиболее рациональными условиям синтеза тернарных сплавов Co–Mo–Zr являются: плотность тока 8 A/дм², время импульса 2 мс, время паузы 10 мс. Выход по току при этом составляет 70 %.

Таким образом из предложенных электролитов возможно наносить покрытия сплавами Co–Mo–W(Zr) которые обладают широким спектром полифункциональных свойств.

[1] Gomez E. Modulation of magnetic and structural properties of cobalt thin films by means of electrodeposition / E. Gomez, J. Garsia-Torres, E. Valles // J. Appl. Electrochem. – 2009. – Vol. 39. – P. 233 – 240.

[2] Гапон Ю. К. Закономерности образования комплексов кобальта (II) / Ю. К. Гапон, Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, Т. А. Ненастина // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків : НТУ “ХПІ”. – 2014. – № 51. – С. 136–141.

[3] Ведь М. В. Влияние режимов электролиза на состав и морфологию тернарных сплава Co–Mo–W(Zr, Ag) / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, М. А. Глушкова, Ю. К. Гапон, М. А. Козяр // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2013. – № 4. – С. 140–144.

НАНОПЛІВКИ ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ПІДКЛАДКАХ

Гніздюх Ю.А., Яцишин М.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка
yulya_hnisdyuch@ukr.net

Впродовж останніх трьох десятиліть поліанілін (ПАН) став одним з найбільш широко досліджуваних електропровідних полімерів (ЕПП). Проте, широке застосування ПАН обмежене його низькою механічною міцністю і високою крихкістю. Для вирішення цієї проблеми плівки ПАН наносять на різні полімерні субстрати – підтримуючі матриці, в яких полімерна підкладка забезпечує хороші механічні властивості, а ЕПП діє як активний компонент. Перспективним субстратом для отримання плівок ПАН може слугувати поліетилен (ПЕ).

Синтез багатошарових композитних плівок ПАН на ПЕ субстратах (ПЕ/ПАН) *in situ* проводили шляхом окиснення 0,05 М аніліну $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ у водному розчині 0,5 М цитратної кислоти (ЦК). Властивості плівок ПАН вивчали за допомогою ультрафіолетової та видимої (УФ-В спектри) і інфрачервоної з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) спектроскопії.

В результаті синтезу ПАН у плівках перебував у допованому ЦК стані. Підтвердженням цього слугує набір характеристичних смуг УФ-В спектрів плівок ПЕ/ПАН, які є властивими для допованого стану ПАН (рис. 1, а), а саме: піки при ~320, 420 і 830 нм.

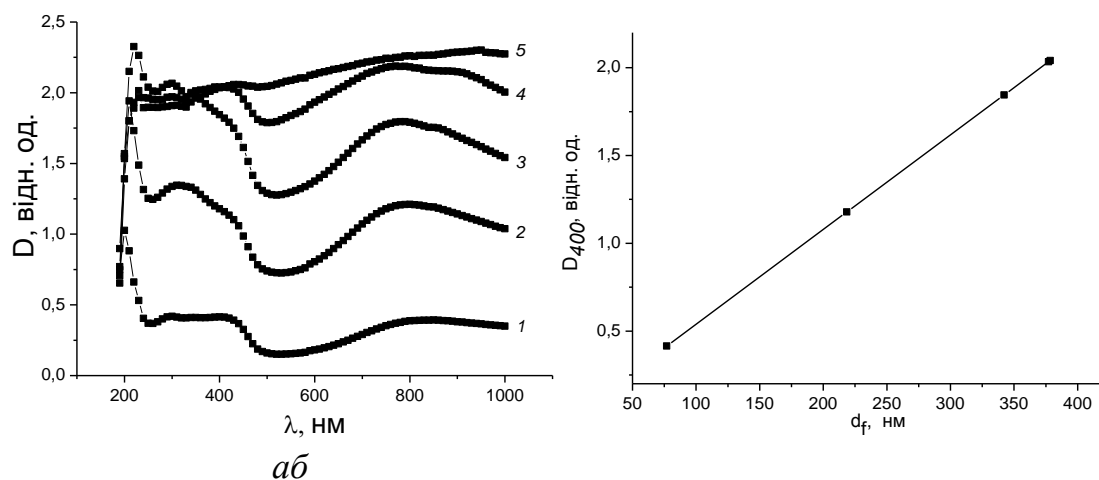


Рис. 1. а – УФ-В спектри зразків ПЕ/ПАН, кількість шарів ПАН: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5; б – залежність оптичної густини при 400 нм від товщини шару ПАН

Значення оптичної густини плівок ПАН при довжині хвилі ~400 нм (A_{400}) використано нами для оцінки товщини (d_f , нм) плівки ПАН (рис. 1, б) за рівнянням [2]:

$$A_{400} = (5,4 \pm 0,2) \times 10^{-3} \cdot d_f.$$

Показано, що використане кореляційне рівняння дозволяє з достатньою точністю визначити товщину багатошарових плівок ПАН на ПЕ підкладках.

Наявність провідної форми ПАН на ПЕ підкладках підтверджено ІЧ-ФІ спектрами, зокрема, пік при $\sim 1130 \text{ cm}^{-1}$, який відноситься до допованого стану ПАН, а також смуги при 1580 cm^{-1} і 1480 cm^{-1} (рис. 2), які відповідають валентним коливанням хіноїдного і бензоїдного кільця, відповідно, а також [3].

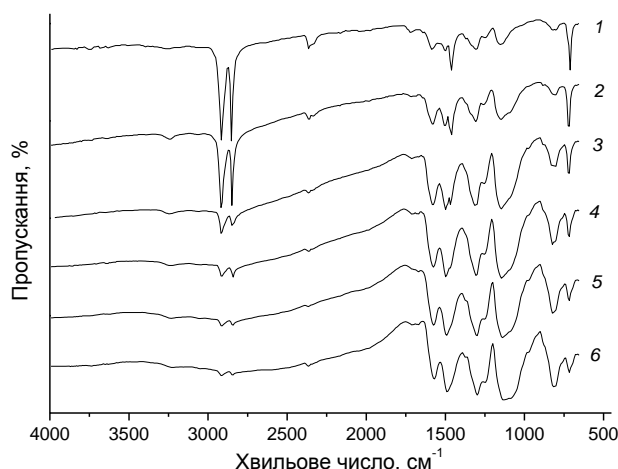


Рис. 2. ІЧ-ФІ спектри плівки ПЕ (1) та плівок зразків ПЕ/ПАН (2 – 6). Кількість шарів ПАН у плівках: 2– 1 , 3– 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5

ІЧ-ФІ спектри також підтверджують приєднання молекул аніліну в макромолекулярних ланцюгах у *para*-положення.

Такий почерговий підхід для формування багатошарових плівок ПАН на ПЕ підкладках використаний для запобігання утворення мікроагрегатів ПАН на полімерних підкладках, а також заповнення міжагрегатних просторів між макромолекулярними утвореннями при кожному наступному осадженні ПАН. Завдяки такому підходу, сформовані плівки ПАН покривають поверхню ПЕ підкладки щільним шаром про що засвідчують ІЧ-ФІ спектри таких плівок (рис. 2, криві 5, 6). Кожний наступний шар ПАН призводить до зменшення інтенсивності характеристичного для ПЕ піка (дублету) в межах $2960\text{--}2820 \text{ cm}^{-1}$.

Підбір умов синтезу дає змогу отримувати на поверхні полімерних субстратів електропровідні плівки ПАН різної товщини з певними оптичними властивостями, які можна використовувати для створення оптичних сенсорів та вимірювання рН середовища.

[1]Stejskal J., Sapurina I., Prokeš J., Zemek J. In-situ polymerized polyaniline films // Synth. Met. 1999. Vol. 105, Is. 3. P. 195–202.

[2]Deshpande N.G., Gudage Y.G., Devan R.S., Ma Y.R., Lee Y.P., Sharma R. Room-temperature gas sensing studies of polyaniline thin films deposited on different substrates // Smart Mater. Struct. 2009. Vol. 18. P. 1–6.

[3]Duboriz I., Pud A. Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // Sensor. Actuat. B-Chem. 2014. Vol. 190. P. 398–407.

СТРУКТУРА ТА КОЛОЇДНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОЗОЛЕЙ КОРОТКИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Гордієнко М.О., Камнева Н.М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
marygordienko@yandex.ru

Гідрозоли вуглецевих нанотрубок знайшли широке застосування в біології, медицині, аграрно-промисловому комплексі, а також у багатьох галузях виробництва. Отже, актуальним є вивчення властивостей подібних систем для їх подальшого використання.

Для дослідження розміру частинок гідрозолу вуглецевих нанотрубок з початковою концентрацією 0.001 г/100 мл використовували методи петрографії та динамічного розсіювання світла. Отримані результати на петрографічному комплексі LECO, що обладнаний мікроскопом OLYMPUS BX51M зі 1000 кратним збільшенням, дали змогу оцінити розмір досліджуваних частинок. У гідрозолі частинки здатні до агломерації, а середня довжина висушених зразків нанотрубок складає 0.5–10 мкм з товщиною 100–500 нм. При висушуванні агрегати локалізувалися поблизу межі розділу фаз вода/повітря, що відповідає їх гідрофобній природі (рис. 1).

Дані, отримані методом динамічного розсіювання світла, підтверджують полідисперсність колоїдної системи ($PDI = 0.927$). При цьому розмір частинок складає 160 ± 30 нм. Цей метод дає можливість вимірювати розміри частинок в діапазоні лише до 5 мкм, тому більш крупні агрегати спостерігати неможливо.

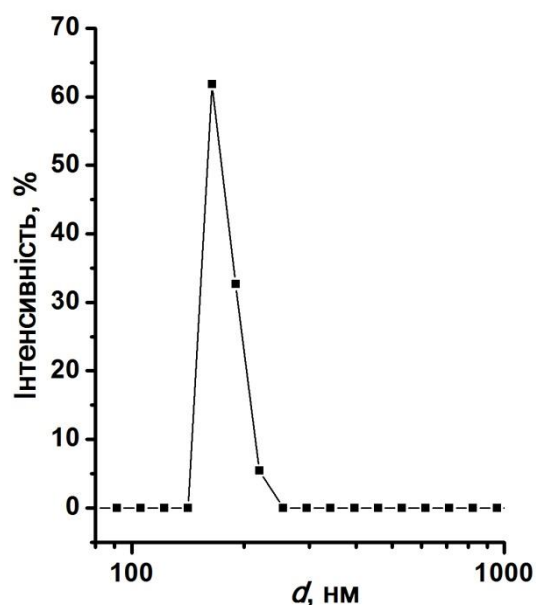
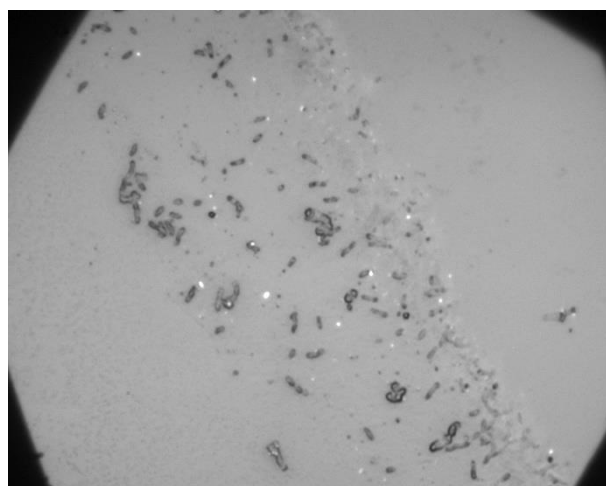


Рис. 1. Мікрофотографія висушеного гідрозолу вуглецевих нанотрубок з концентрацією 0.001 г/100 мл (ліворуч), розподіл колоїдних частинок за розміром методом динамічного розсіювання світла (праворуч).

В ході дослідження також вивчали пороги коагуляції гідрозолу неорганічними солями. Оскільки електрокінетичний потенціал поверхні наночастинок складає -25.0 ± 0.8 мВ, то коагулюючу дію проявляють здебільшого катіони. Це підтверджується різким зниженням порогу коагуляції при переході від однозарядного катіону (Na^+) до двозарядного (Ca^{2+}). Приклад кривої титрування наведено на рис. 2.

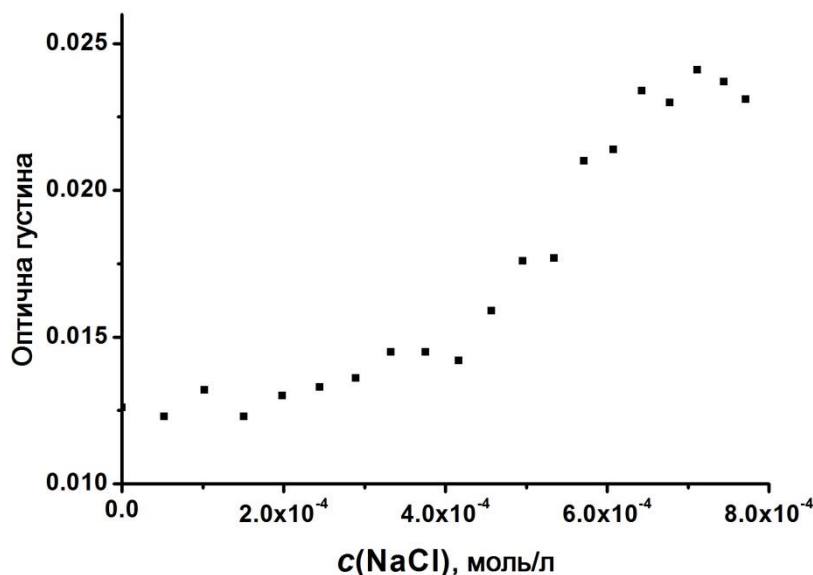


Рис. 2 Залежність оптичного поглинання від концентрації електроліту (NaCl) з початковою концентрацією 0.0035 моль/л для 0.001 г/100 мл розчину нанотрубок.

Поріг коагуляції для NaCl складає 2.4×10^{-4} М, що визначено методом спектрофотометричного титрування на приладі Hitachi U-2000 при $\lambda = 525$ нм гідрозолу нанотрубок розведеним розчином електроліту. Концентрацію коагуляції визначали за різким збільшенням поглинання світла.

Таким чином, колоїдні властивості розчину наночастинок з негативно зарядженою поверхнею узгоджуються з отриманими даними для гідрозолу вуглецевих нанотрубок.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ ИОНИТОВ ФИБАН В КАЧЕСТВЕ АДсорбЕНТОВ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI)

Граненко Т. С., Черемных О.С., Перлова Н.А.

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова
tania.granenko@yandex.ua

Поиск новых эффективных адсорбентов для извлечения соединений радионуклидов, в частности, урана (VI), из природных и отработанных вод, является актуальной проблемой, особенно для атомной энергетики и отраслей промышленности, связанных с переработкой урановых руд.

Цель данной работы – оценить возможность использования волокнистых ионитов ФИБАН в качестве адсорбентов соединений урана (VI).

Адсорбатами служили соединения урана (VI), находящиеся в модельных хлоридных, нитратных, сульфатных или карбонатных растворах с концентрацией $(0,1-2) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ацетата уранила в присутствии 0,02 моль/дм³ HCl, HNO₃, H₂SO₄ или NaHCO₃, соответственно. Исходные значения рН растворов равнялись 2 (хлоридные, нитратные, сульфатные растворы) и 8 (карбонатные растворы). При данных условиях опытов уран находился в хлоридных и нитратных растворах в виде катионов уранила UO_2^{2+} (98,3%) и катионных комплексов состава $[UO_2Cl]^+$ или $[UO_2NO_3]^+$ (1,6%), в сульфатных растворах – в виде смеси UO_2^{2+} (46,3%), $[UO_2(SO_4)]$ (46,3%) и $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ (6,5%), в карбонатных растворах – в виде анионных комплексов состава $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ (87%) и $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ (13%).

В качестве адсорбентов использовали волокнистые материалы ФИБАН, в частности, монофункциональный сильнокислотный сульфокатионит ФИБАН К-1 в Н-форме и полифункциональный анионит ФИБАН А-6 с сильно- и слабоосновными аминогруппами в С1-форме, полученные в Институте физико-органической химии НАН Беларуси. Опыты по адсорбции соединений урана (VI) исследуемыми адсорбентами проводили в статическом режиме при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и непрерывном встряхивании в течение 1 - 25 мин. Соотношение твердой и жидкой фаз изменяли от 1:2000 до 1:200 (0,5-5,0г/дм³). Об эффективности процесса судили по степени адсорбции (S, %) соединений урана (VI) и величине удельной адсорбции (А).

Проведенные исследования показали, что исследуемые адсорбенты эффективно (на 86-100%) поглощают соединения урана (VI) из модельных растворов. Адсорбционная емкость адсорбентов по отношению к соединениям урана (VI) варьировались в пределах от 16,42 до 88,06 мг/г для ФИБАН А-6 и от 47,60 до 95,20 для ФИБАН К-1. Максимальные значения степени извлечения соединений урана (VI) и адсорбционной емкости адсорбентов наблюдалось при использовании ФИБАН К-1 при извлечении соединений урана (VI) из нитратных растворов, ФИБАН А-6 - при извлечении из карбонатных растворов. Адсорбент ФИБАН К-1 может быть регенерирован 1 М серной кислотой, а

ФИБАН А-6 1 М раствором карбоната натрия; степень десорбции урана составила 54 % и 76 %, соответственно.

Время установления адсорбционного равновесия t_p равнялось 15 мин. Кинетика адсорбционного процесса удовлетворительно описывается уравнением псевдо-второго порядка

$$\frac{t}{A} = \frac{1}{A_p} t + \frac{1}{k_2 \cdot A_p^2}$$

(A_p и A – количество адсорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , соответственно (моль/г); k_2 – константа скорости адсорбции модели псевдо-второго порядка ($\text{г} \cdot (\text{моль} \cdot \text{мин})^{-1}$)), что подтверждается высокими значениями коэффициентов линейной корреляции R^2 (табл.).

Табл. Количественные характеристики процесса адсорбции соединений урана (VI) волокнистыми адсорбентами ФИБАН

| Адсорбент | Модельные растворы, содержащие уран | Расход адсорбента г/л | S, % | t_p , мин | Модель псевдо-второго порядка | |
|-----------|-------------------------------------|-----------------------|------|-------------|--|-------|
| | | | | | k_2 , $\text{г} \cdot (\text{моль} \cdot \text{мин})^{-1}$ | R^2 |
| ФИБАН К-1 | Хлоридный | 5 | 100 | 10 | 14388,48 | 0,995 |
| | Нитратный | 3 | 100 | 2 | 118849,53 | 1,000 |
| ФИБАН А-6 | Сульфатный | 5 | 95 | 7 | 196076,35 | 1,000 |
| | Карбонатный | 2 | 100 | 3 | 54764,51 | 1,000 |

Сопоставление скорости адсорбции соединений урана (VI) на волокнистых ионитах ФИБАН и на гранульных ионитах Dowex HCR-S и Purolite A500, имеющих аналогичные функциональные группы, показало, что волокнистые иониты намного эффективнее гранульных – время достижения адсорбционного равновесия уменьшается от 80-120 до 2-10 мин. Высокая скорость процесса достигается за счет короткого диффузионного пути поглощаемого иона внутрь ионообменного волокна.

Таким образом, волокнистые иониты ФИБАН К-1 и ФИБАН А-6 являются эффективными адсорбентами соединений урана (VI), присутствующих в модельных хлоридных, нитратных, сульфатных и карбонатных растворах, поскольку при их использовании высокая степень извлечения соединений урана (VI) сочетается с высокой скоростью процесса адсорбции.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ РОЗКЛАД ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ В РОЗПЛАВАХ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ТА ХЛОРИДУ КАЛЬЦІЮ

Грицай Л.В., Омельчук А.О.

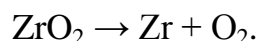
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського,
Національна академія наук України,
пр. Академіка Палладіна 32/34, 03142 Київ, Україна
e-mail: nikanorova_larisa@mail.ru

Перспективним методом отримання низки тугоплавких металів є FFC Cambridge Process (Fray-Farthing-Chen Cambridge Process). Порівняно із вже відомими методами (Кролла, Хантера), даний метод дозволяє зменшити затрати електроенергії на проведення електролізу, підвищити ступінь вилучення та вихід за струмом металу та уникнути накопичення відходів. В свою чергу він також має недоліки, пов'язані в першу чергу з вирішенням проблеми забезпечення рівномірної поляризації оксидних електродів. Як правило оксиди переважної більшості тугоплавких металів погано проводять електричний струм, тому для успішної реалізації FFC-процесу з них виготовляють відповідним чином пресовані оксидні електроди з добавками електропровідних компонентів. Електрохімічні процеси на таких електродах відбуваються переважно на межі розділу фаз: електрод/розплав. При електролізі продукти відновлення практично не вилучаються з поверхневих шарів електродної матриці. За рахунок цього блокується відновлення внутрішніх шарів оксидного катоду, зменшується ефективність процесу в цілому.

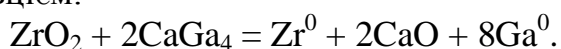
На відміну від відомого технічного рішення нами запропоновано відновлення діоксиду цирконію здійснювати на рідкому галієвому катоді.

В якості електроліту було використано розплавлені суміші потрібної системи $\text{CaO-CaCl}_2\text{-MCl}$ ($M - \text{Li, Na}$), що забезпечують умови, необхідні для відновлення оксиду цирконію на катоді та розряду аніонів кисню на аноді. В температурному інтервалі 873-1023 К ступінь вилучення цирконію становить не менше 75% і тим більший, чим менша кислотна сила розплаву-електроліту. Ефективне відновлення діоксиду цирконію відбувається при густинах струму не нижчих за $0,2 \text{ A/cm}^2$.

Загальний вигляд електрохімічних перетворень можна представити схемою:



При електролізі на рідкому галієвому катоді з хлоридно-оксидного розплаву виділяється кальцій, який розчинюється у галії, утворюючи з ним інтерметалідні сполуки $4\text{Ga}^0 + \text{Ca}^0 = \text{CaGa}_4$ ($\Delta G = -5,393 \text{ кДж/моль}$). Термодинамічні розрахунки показали, що відновлення інтерметалідом CaGa_4 більш ймовірно, ніж кальцієм:



Відновлення в рідкій фазі галієвого катоду дозволяє уникнути диспергування кальцію в хлоридно-оксидний розплав, збільшити тривалість контакту з ZrO_2 .

Завдяки сплавоутворенню, розряді іонів металів на рідких (розплавлених) катодах відбувається призначно менших потенціалах,

ніжнатвердихінертнихкатадах. Величина деполяризації залежить від природи металів та характеру взаємодії між ними.

Виконані дослідження показали, що деполяризація розряду іонів кальцію на галієвому електроді по відношенню до молібденового за одних і тих же умов складає 380 мВ, що забезпечує суттєве зменшення питомих витрат електроенергії на відновлення (рис.1). Як на молібденовому, так і на галієвому катадах розряд іонів кальцію відбувається необоротно.

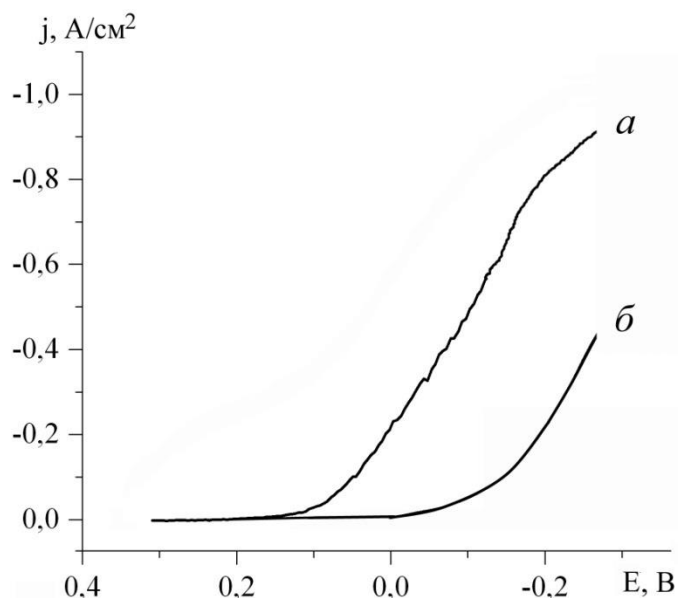


Рис.1. Вольтамперограми, отримані на галієвому (а) ($U_{\text{поч.}}=439\text{мВ}$) та молібденовому (б) ($U_{\text{поч.}}=235\text{мВ}$) катадах в розплаві $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-(5 \% мол.) CaO}$, $v=100\text{мВ/с}$.

Ступінь вилучення цирконію з розплаву, що містить хлорид літію, нижчий порівняно з розплавом на основі хлориду натрію. Це зумовлено тим, що кислотна сила розплаву, що містить катіони літію, вища, ніж розплаву з катіонами натрію і він більш міцно зв'язує аніони кисню, які приймають участь в електродних процесах.

Продуктом відновлення є високодисперсний цирконієвий порошок з розміром часток 0,01-0,03 мм та площею питомої поверхні 20,84 м²/г. Домішок кисню та галію в отриманому цирконії не виявлено.

ПОТЕНЦІОДИНАМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ ПЛІВОК ПОЛІПІРОЛУ НА ЕЛЕКТРОДИ З АМОРФНИХ СПЛАВІВ СКЛАДУ $Al_{87}Ni_8(PZM)_5$

Демчина І.І., Полігас О.В., Яцишин М.М., Герман Н.В.
Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: ivanka.demchuna@gmail.com

Поліпірол (ППі) – органічний метал – представник нового класу електропровідних полімерів. Серед синтезів ППі поширеними є електрохімічні методи – гальваностатичне, потенціостатичне, а також потенціодинамічне окиснення піролу (Пі) на електродах з активних металів (Al, Fe, Ni, Cu і ін.) та сплавів на основі активних металів [1]. Отримані мікро-, а особливо, наноструктуровані плівки ППі на поверхнях активних металів використовують як чутливі шари хемо- та біосенсорів, електроактивні шари суперконденсаторів, антикорозійні та поглинаючі електромагнітне випромінювання покриття – “невидимки” тощо.

Потенціодинамічний метод окиснення Пі є ефективним способом формування плівок та шарів ППі на поверхнях електродів з аморфних металевих сплавів (АМС) складу $Al_{87}Ni_8[PZM]_5$, де [PZM] – Y, Ce, Gd, Dy, які володіють вищою ніж полікристалічні алюміній та його сплави корозійною тривкістю. Плівки ППі осаджували на електродах із 0,25 М водного розчину Пі в 0,5 М H_2SO_4 в межах потенціалів -200 – 1400 мВ впродовж 75 циклів розгортання потенціалу зі швидкістю 50 мВ/с. Структуру плівок ППі вивчали за допомогою дифрактометра Дрон-3 і спектрофотометра NICOLET IS 10, а морфологію поверхні та склад плівок – за допомогою растрового електронного мікроскопа мікроаналізатора РЕММА-102-02.

Осадження плівок ППі на робочих електродах за концентрації Пі 0,25 М в розчині відбувається активно. Отримані плівки ППі володіють високою електропровідністю про що засвідчує постійне зростання струмів у кожному циклі розгортання потенціалу. Кінцевим продуктом окиснення Пі на електродах є плівка ППі чорного кольору, з розвиненою поверхнею глобулярного характеру і високою адгезивністю. Встановлено, що структура ППі в плівках є аморфно-кристалічною, а з’єднання молекул Пі в макромолекулярних ланцюгах відбувається переважно в α - α' положенні. Морфологія поверхонь плівок ППі на контактному і зовнішньому боках АМС електродів є різною. Більш розвиненою є поверхня плівок отримана на контактних поверхнях робочих електродів, що зумовлено значними дефектами поверхні електродів, які утворюються при формуванні АМС. Утворені плівки ППі є високоадгезивними до поверхонь електродів з АМС.

[1] Beck F., Hülser P., Michaelis R. *Anodic deposition of polypyrrole on iron, aluminium and other commodity metals // Bull. Electrochim.* – 1992. – Vol. 8, Is. 1–2. – P. 35–44.S.

МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІСУЛЬФОНОВИХ МЕМБРАН НАНОЧАСТИНКАМИ ОКСИДУ СТАНУМУ (IV)

Джоджик О.Я., Колесник І.С., Бурбан А.Ф.

Національний університет «Києво-Могилянська академія»

i_kolesnik@yahoo.com

Полісульфон характеризують як полімер гарної якості, що має високу механічну, термічну та хімічну стійкість. Він широко використовується у виробництві асиметричних мембран з різними розмірами пор в активному шарі. Через низьку гідрофільність полісульфон у порівнянні з іншими мембранними матеріалами (наприклад, поліакрилонітрил, ацетат целюлози, поліамід тощо) вирізняється високою здатністю до забруднення під час фільтрування водних розчинів. Найбільш поширеними методами видалення забруднювачів є зворотне промивання мембран та хімічне очищення. Однак, ці методи не є ідеальними [1-3]. Для ефективного очищення мембран процес фільтрації має регулярно зупинятись для її зворотного продування задля відновлення проникності мембрани. Більше того, хімічне очищення призводить до збільшення витрат та необхідності утилізації хімічних відходів.

Збільшення гідрофільності мембрани – це хороший спосіб для підвищення стійкості мембрани до забруднення. Є багато методів збільшення їх гідрофільності, зокрема, додавання гідрофільних полімерів у розчин, з якого виливають мембрану [4,5] та іммобілізація полімерів з гідрофільними сегментами методами фото- чи плазмової полімеризації [6,7]. Нещодавно створено метод для покращення антизабруднюючих властивостей мембран, який ґрунтується на іммобілізації наночастинок TiO_2 , ZrO_2 на поверхні мембрани. Однак, наночастинок оксиду Стануму (IV) також мають гарні фотокаталітичні властивості, що дозволяє модифікувати ними поверхню мембран для запобігання її забруднення.

Для модифікації використовували промислові полісульфонові мембрани UF-PES-010H з відсікаючою здатністю 10 кДа. Мембрани модифікували методом почергового нанесення протилежно заряджених поліелектролітів: полістиренсульфонатом та поліетиленіміном. Як останній шар наносили наночастинок SnO_2 (IV).

Ультрафільтрація розчинів білків завжди супроводжується явищем концентраційної поляризації, що має негативні наслідки для процесу. Модифікування мембран наночастинками оксиду Стануму повинно суттєво нівелювати це явище за рахунок каталітичних властивостей наночастинок, які повинні розкладати білок у примембранному шарі. Концентраційну поляризацію досліджували на модельному розчині бичачого сироваткового альбуміну (БСА) (рис. 1).

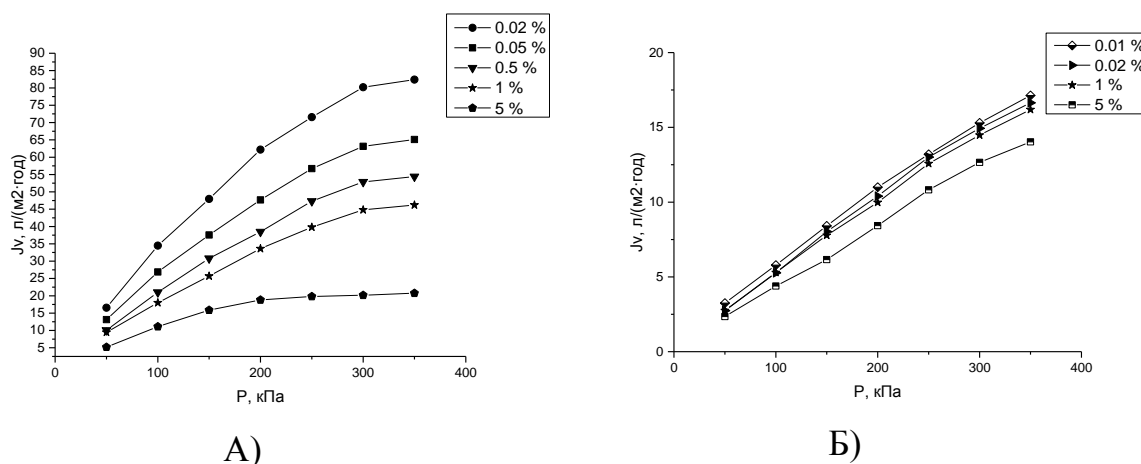


Рис. 1. Залежність продуктивності мембран від прикладеного тиску при різній концентрації БСА: А) немодифікована мембрана; Б) мембрана, модифікована наночастинками SnO₂

Так, з рис 1А видно, що для немодифікованої мембрани концентраційна поляризація спостерігається вже при концентрації білка 0,02 %. А для мембран, модифікованих наночастинками (рис. 1Б), явище концентраційної поляризації у діапазоні концентрацій 0,01-5,00 % не спостерігається.

Електрофоретичним методом доведено, що пригнічення явища концентраційної поляризації зумовлено розщепленням білка наночастинками SnO₂ на низькомолекулярні фрагменти.

- [1] I. A. Sagiv, R. Semiat *Desalination* 179 (2005) 1.
- [2] S.G.J. Heigman, M.D. Kennedy, G.J. vanHek *Desalination* 178 (2005) 295.
- [3] C.C. Tarazaga, M.E. Campderros, P.E. J. *Membr. Sci.* 278 (2006) 219.
- [4] Kim, S. H.; Kwak, S.-Y.; Sohn, B.-H.; Park, T. H. *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 157.
- [5] Bae, T.-H.; Tak, T.-M. *J. Membr. Sci.* 249 (2005) 1.
- [6] Luo, M.-L.; Zhao, J.-Q.; Tang, W.; Pu, C.-S. *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 76.
- [7] Bae, T.-H.; Kim, I.-C.; Tak, T.-M. *J. Membr. Sci.* 275 (2006) 1.

РОЛЬ ДИСПЕРСИОННЫХ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Дьяконенко В.В.¹, Шишкина С.В.^{1,2}, Шишкин О.В.^{1,2}

¹ ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

² Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

vika@xray.isc.kharkov.com

Анализ кристаллической структуры органических веществ обычно основан на определении сильных специфических взаимодействий (например, водородные связи, галогенные связи, стекинг взаимодействия), которые приводят к образованию основного структурного мотива в кристаллах. Однако такой подход возможен только для соединений, имеющих в своем составе функциональные группы, способные к образованию таких взаимодействий. С этой точки зрения анализ кристаллической упаковки углеводородов представляется наиболее сложной задачей ввиду отсутствия специфических взаимодействий между молекулами. Поэтому для анализа кристаллической структуры каркасных углеводородов был использован метод, основанный на анализе энергий взаимодействия между молекулами в кристалле.

В рамках предложенного нами [1] метода были рассчитаны энергии парных взаимодействий между базовой молекулой и молекулами, входящими в первую координационную сферу. Результаты этих расчетов показали, что, несмотря на отсутствие специфических межмолекулярных взаимодействий, упаковка молекул в кристалле имеет анизотропный характер. Большинство исследованных углеводородов в кристаллах имеют колончатую или слоистую структуру. При этом энергия взаимодействия между молекулами может превышать 10 ккал/моль, несмотря на отсутствие специфических взаимодействий.

Учитывая, что основной вклад в общую энергию взаимодействий между каркасными углеводородами вносят дисперсионные взаимодействия, можно сделать вывод, что формирование базового структурного мотива в таких кристаллах происходит за счет анизотропии дисперсионных взаимодействий.

Замена атома углерода в углеводородном каркасе на гетероатом приводит к увеличению вклада электростатических взаимодействий при формировании кристаллической упаковки. Поэтому можно ожидать, что электростатические взаимодействия должны существенно влиять на характер основного базового структурного мотива кристаллов.

В данной работе мы исследовали взаимное влияние дисперсионных и электростатических взаимодействий на формирование кристаллической упаковки органических веществ.

[1] О. В. Shishkin, V. V. Dyakonenko, A. V. Maleev, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 1795.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ СПЛАВОВ

Жигалова А. А., Скнар Ю. Е., Скнар И. В.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»
Z.Alexandra@gmail.com

В связи с непрерывным развитием технологий промышленного производства возрастают и требования к конструкционным материалам, в том числе к электрохимическим сплавам. Гальванические покрытия должны обладать высокой электропроводностью, магнитными характеристиками, улучшенными антифрикционными свойствами, большой твердостью, износо- и коррозионной стойкостью в жестких условиях эксплуатации, каталитической активностью. Одним из наиболее перспективных решений данной проблемы является оптимизация состава и структуры сплавов путем усовершенствование условий их получения.

Никель-кобальтовые сплавы представляют особый интерес, так как обладают высокой химической стойкостью, покрытия имеют гладкую поверхность и отличаются высокой твердостью и сопротивлением износу. Кобальт придает таким сплавам особенные магнитные свойства, что позволяет их использовать в качестве магнитомягких материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. В связи с тем, что электроосаждение сплавов является сложным процессом в техническом отношении, так как требует жесткого контроля состава электролита и условий осаждения, требуется проведение глубоких и всесторонних исследований кинетики совместного электроосаждения сплавов.

Нами был исследован процесс электроосаждения никель-кобальтовых покрытий из сульфатного электролита при различных концентрациях кобальта. Концентрация никеля в электролите составляла 1 моль/л. Анализ парциальных кривых выделения никеля и кобальта показал, что электроосаждение сплава происходит по так называемому аномальному механизму. То есть, мольное соотношение компонентов сплава сильно отличается от такового для соответствующих ионов металлов в растворе. Причем, имеет место антибатная зависимость данных соотношений. Так при концентрациях кобальта 0,05 моль/л и 0,1 моль/л в осадке превалирует содержание никеля. В области низких потенциалов в случае концентрации кобальта 0,1 моль/л осаждается никель-кобальтовый сплав с одинаковым количеством никеля и кобальта в осадке. Уже при концентрации 0,2 моль/л наблюдается значительное преобладание кобальта в покрытии. В присутствии в исследуемом электролите 0,4 моль/л ионов кобальта(II), электроосажденное покрытие состоит практически только из одного кобальта.

Форма парциальных зависимостей электроосаждения никеля и кобальта в сплав указывает на то, что разряд исследуемых ионов протекает по разным путям в области низких и высоких потенциалов.

МУЛЬТИРЕФЕРЕНСНАЯ ТЕОРИЯ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ В ПОЛНОМ АКТИВНОМ ПРОСТРАНСТВЕ С ГАРАНТИРОВАННОЙ НЕПРЕРЫВНОСТЬЮ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Запорожец И. А.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

Теория связанных кластеров (Coupled Cluster, CC) – один из наиболее широко применяемых квантово-химических методов учета электронной корреляции. Одним из самых точных вариантов данного метода является мультиреференсная теория связанных кластеров в полном активном пространстве (Complete Active Space CC, CASCC). CASCC позволяет учитывать значительную часть электронных корреляций и получать величины энергии, близкие к решениям метода полного конфигурационного взаимодействия (Full Configuration Interaction, FCI). Последний соответствует точному решению уравнения Шредингера в заданном базисе АО. Волновая функция метода CASCC имеет вид

$$|\Psi_{\text{CASCC}}\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} (1 + \sum C_i) |0\rangle, \quad (1)$$

где \hat{T}_1 и \hat{T}_2 - операторы, генерирующие однократные и двукратные возбуждения относительно референсного состояния $|0\rangle$. В качестве последнего выбирается детерминант, вносящий наибольший вклад в волновую функцию. Однако, при расчете поверхности потенциальной энергии (Potential energy surface, PES), может возникнуть ситуация, когда доминирующим окажется иной детерминант (на одной и той же PES). Это приводит к появлению разрыва на поверхности потенциальной энергии, соответствующего «переключению» референсного состояния (рис 1).

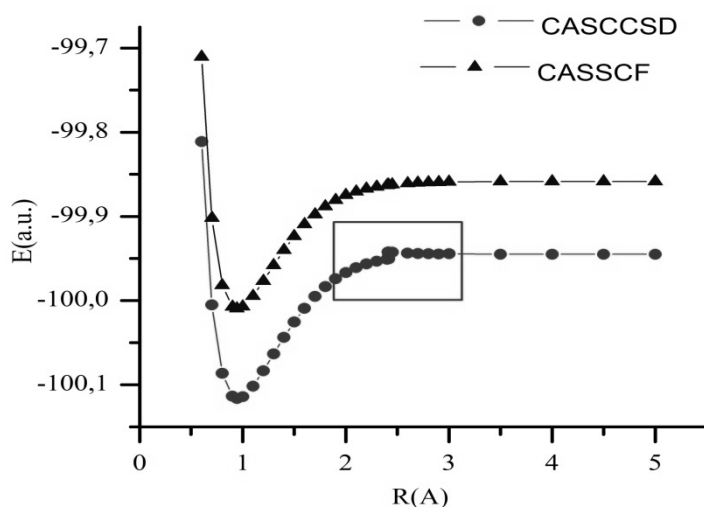


Рис. 1. Поверхность потенциальной энергии молекулы HF в методах CASCCSD и CASSCF

В данной работе предложен способ преодоления этой проблемы и построения непрерывных поверхностей потенциальной энергии. Для этого, в качестве базиса МО метода CASSCF используются соответствующие «натуральные орбитали». Эти орбитали получаются путем диагонализации одночастичной матрицы плотности CASSCF в активном пространстве. Такой выбор орбитального базиса гарантирует наиболее компактную структуру конфигурационного взаимодействия. Последующий расчет CASCC приводит к монотонному изменению амплитуд активных орбиталей, что в свою очередь ведет к гладкой структуре PES.

Тестирование метода no-CASCCSD, которое осуществлялось на примере диссоциации молекулы фтороводорода и симметричной диссоциации молекулы воды в основном электронном состоянии, показало, что такой подход позволяет решить обозначенную выше проблему (рис. 2).

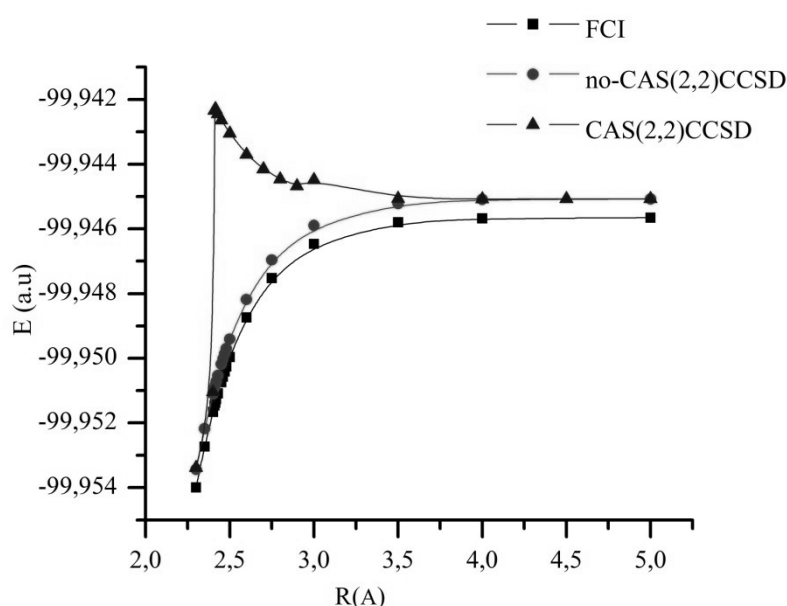


Рис. 2. Участок PES молекулы HF в методах FCI, no-CAS(2,2)CCSD и CAS(2,2)CCSD

ПОЛІМЕР-ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ ТА ВОДРОЗЧИННИХ ЙОНОГЕННИХ ПОЛІМЕРІВ

Заставська Г. М., Дутка В. С., Коваль М. І.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
gzastavska@gmail.com

Полімер-полімерні композиційні матеріали завдяки своїм унікальним властивостям широко застосовують для одержання електропровідних покриттів, також вони можуть бути основою для біосенсорів, антикорозійних покриттів та ін. Найбільш простий спосіб одержання полімер-полімерних композитів поліанілін (ПАН) вінілові полімери – проведення окислювальної поліконденсації аніліну (АН) з пероксидисульфатом амонію за наявності водорозчинного йоногенного полімеру, а саме: поліакрилової кислоти (ПАК), поліметакрилової кислоти (ПМАК), полімеру стирену з малеїновим ангідридом (СМА), чи полівініловим спиртом (ПВС). Процес одержання ПАН проводять за наявності сильних кислот. Кінетика окиснювальної поліконденсації носить автокаталітичний характер. На протязі 100 хвилин процес утворення ПАН практично не відбувається, а в процесі другої стадії швидко формується електропровідний полімер. На швидкість, як першої, так і другої стадії суттєвий вплив чинить матриця водорозчинного вінілового полімеру. Полімерна матриця у якій утворюється ПАН впливає на швидкість окиснювальної поліконденсації. Гальмування реакції утворення ПАН зумовлено взаємодією карбоксильних груп з молекулою аніліну. В свою чергу мінеральна кислота, яку застосовують при синтезі ПАН, впливає на конформаційний стан макромолекул водорозчинного йоногенного полімеру. За наявності мінеральної кислоти макромолекули ПАК, ПМАК та СМА в розчині існують у вигляді компактної глобули. Методом потенціометрії вивчено процес конформаційного переходу компактна глобула - клубок. Потенціометричні вимірювання проводили для водно-органічних розчинів додаючи до них розраховану кількість розчину КОН. По мірі нейтралізації карбоксильних макромолекул йоногенного полімеру відбувається конформаційний перехід. На числові значення величин ΔG конформаційного переходу впливає розмір макромолекулярного клубка в водно-органічному розчині. Нейтралізація карбоксильних груп йоногенних полімерів приводить до суттєвого зростання в'язкості розчину. Вивчено залежність електропровідності водно-органічних розчинів ПАК, ПМАК та СМА від ступеня нейтралізації карбоксильних груп їхніх макромолекул. Для макромолекул ПАК та ПМАК з ростом ступеня нейтралізації карбоксильних груп електропровідність поступово зростає, тоді як для СМА залежність характеризується мінімумом при нейтралізації 15-20% груп, а в подальшому спостерігається ріст цієї величини. Вивчено початковий етап набрякання досліджуваних полімерів. Показано, що ступінь набрякання залежить від рН розчину.

PRODUCTION OF CEMENT FOR NUCLEAR WASTES UTILIZATION

*Льницький Д. М.
НТУУ «КПІ», ХТФ
Diman0907@yandex.ua*

Mankind widely uses nuclear power stations. Sure, obtaining of electric energy by means dioxide uranium nuclear decay has many advantages. But, from the other hand it has disadvantages too. One of them is that people faced many serious problems – where to dump wastes of these stations. We can't toss them as ordinary litter.

Which material can be useful to solve this problem? The answer is simple. This is cement. Concrete and cement are cheap and easy to get. That is why this material is suitable to solve problem of nuclear wastes utilization.

By the way, cement was invented not much time ago, not as long as other materials which people use. It was not until the mid-18th century that English engineer John Smeaton began to experiment using other materials with lime. In particular, he discovered that clay impurities in limestone produced hydraulic properties, allowing these mortars to set under water and to resist deterioration from water exposure. This represented an important difference from simple lime mortars.

So it is important to learn the behaviour and manners of cementitious materials that used in radioactive waste control. Cement has many useful properties chemical and physical, which help isolate wastes.

Chemically, cement has a high pH (it means, material is alkaline) and forms hydration products which favour sorption and ion replacement. Physically, cement is a very hard solid material with a low permeability in its hardened state, which protects the radioactive waste, facilitating its safe transportation and storage. Cement is also an inexpensive and readily available material, durable in its hardened state, fluid when initially cast and tolerant to a variety of waste forms, including those in solid and liquid states. Cements have also been proved to show their stability when irradiated and ability to act as radiation shielding. Ordinary cementitious materials such as ordinary Portland cement and other composite cements based on Portland cement, high clay (aluminum oxide) and calcium sulfoaluminate and MgO-based or phosphate (acidic) cements can be used to create reliable immobilizing elements for safe storage and disposal of wastes.

It was confirmed that cements are a suitable material for the immobilization of a different of waste constituents due to their benefic chemical and physical properties. The cement hydration products formed favour sorption and substitution of cationic, anionic and neutral radioactive waste kinds into cement solids while the microstructure affords physical immobilization.

Available research results have pointed that, by controlling chemical properties, microstructure of the substance and the hydration products formed, through adding of reactive admixtures, choice of temperature and water/cement ratio, systems may be developed selectively to enhance immobilization of the specific wastes. More research is required on the physical and chemical effects of waste ions on the cement structure during setting: the formation of hydration products, the speciation of waste ions and

the resistance of the solid phases to degradation. Actually these interactions must be better understood because apparently slight changes in matrix chemistry could result in significant change in immobilization ability and, if this ability is reduced, speed up release of radioactive material into the environment. Waste-cement interactions, and the time dependence of the immobilization potential, should be the focus of research.

Some high-density minerals added to concrete as a filler to increase the resistance of the material to radiation. They tend to retain radioactive stream of ionizing particles and radiation. For example, barium sulfate which contained in barite and sufficiently widespread. Barite has a density of 4500 kg/m^3 . Magnetite and hematite contain Iron oxide. Density of these minerals is between 4000 and 5000 kg/m^3 . In addition, materials with chemically bound water (hydrates) as limonite are very good. We can use iron as a filler too.

Of course, any human activity impacts negatively on the environment. Especially on the production of electrical energy by means of atomic decay of radioactive substances (such as Uranium dioxide). It solves the problem of greenhouse gases. After all, nuclear power stations emit into the environment less carbon dioxide than other power stations (except of hydropower stations). But a new problem occurs there – the problem of radioactive waste. Therefore, the task of scientists is to find a way to minimize the negative impact of human activities on nature, because man is a part of nature and can live only in harmony with it.

References:

1. Bart F. (2013). Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage. New York: Springer. p9-11.
2. Michael P. Edison. (2008). Natural Cement. West Conshohocken, PA: ASTM International. p9.

АДСОРБЦІЯ ІОНІВ Ag^+ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВИСОКОДИСПЕРСНИМ КРЕМНЕЗЕМОМ ТА КОМПОЗИТОМ SiO_2 /МЕЗО-2,3-ДИМЕРКАПТОСУКЦИНОВА КИСЛОТА

*Камінський О.М.¹, Кусяк Н.В.¹, Петрановська А.Л.²,
Абрамов М.В.², Горбик П.П.², Чайка М.І.¹*

¹Житомирський державний університет ім. Івана Франка

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
alexkamin@ukr.net

Актуальність сучасних проблем захисту довкілля, розвитку промислових технологій, медицини, біології стимулює пошук і впровадження в практику нових адсорбентів і адсорбційних процесів. Використання нанотехнологій, модифікування і функціоналізація поверхні адсорбентів дозволяє керувати їх властивостями, пристосовувати до експлуатації в несхожих фізичних, хімічних і біологічних умовах [1-3].

Метою роботи стало вивчення впливу природи поверхні наноструктур на адсорбцію іонів Ag^+ (на прикладі пірогенного кремнезему (SiO_2) та його нанокompозиту складу SiO_2 /мезо-2,3-димеркаптосукцинова кислота (ДМСК). У якості зразків для досліджень використано пірогенний нанорозмірний непористий кремнезем (SiO_2) марки А-300 виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. Питома поверхня високодисперсного кремнезему складала $S \sim 280 \text{ м}^2/\text{г}$, концентрація функціональних ОН-груп становила $\sim 7 - 9,5 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$. Дослідженнями морфології виявлено відсутність пористості первинних частинок та їх схильність до агрегації і агломерації [4].

Модифікування поверхні наночастинок кремнезему ДМСК проводили суспендуванням частинок SiO_2 у толуолі з відповідною кількістю модифікатора, розчиненого в диметилсульфоксиді (ДМСО) за кімнатної температури протягом доби. ДМСК приєднується до кремнезему шляхом утворення зв'язку карбоксильної групи з гідроксильною групою поверхні за реакцією:



Одержаний золь наночастинок SiO_2 , покритих ДМСК, є стабільним у широких межах рН (3-11), у водних та фосфатних буферних системах без агрегації. Міжмолекулярні дисульфідні зв'язки поверхнево зв'язаної ДМСК підвищують стабільність покриття.

Адсорбційну ємність (A) на поверхні вихідного та модифікованого кремнезему визначали вимірюванням концентрації іонів Ag^+ в розчинах до і після адсорбції із застосуванням атомно-абсорбційного методу за допомогою спектрофотометра С - 115 М у полум'яній суміші ацетилен-повітря. Вимірювання проводили при довжині хвилі 338,3 нм. Для досліджень використали водні розчини Ag^+ з діапазоном концентрацій 10 – 350 мг/л.

Одержані результати свідчили про залежність адсорбційної активності поверхні синтезованих зразків щодо іонів Ag^+ (Рис.1). В цілому, виходячи з експериментальних даних, видно, що зростання рівноважної концентрації Ag^+

призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбентів. Така форма ізотерм може бути описана рівнянням Ленгмюра, яке справедливе для адсорбентів з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами.

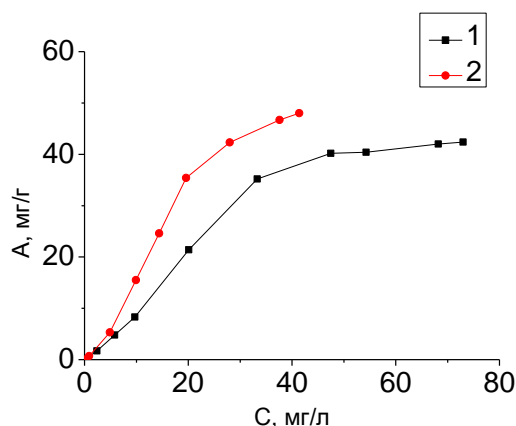


Рис 1. Ізотерми адсорбції іонів Ag^+ з водних розчинів нанорозмірним SiO_2 (1) та нанокompозитом SiO_2/DMCK (2)

Ізотерми адсорбції свідчать про високу адсорбційну спорідненість кремнезему та нанокompозиту SiO_2/DMCK щодо іонів Ag^+ . Величини A_{max} (при $C_0 = 329,4$ мг/л, $m = 0,03$ г, $V = 5$ мл, $T = 298$ К, $\text{pH} = 3,5$), одержані з відповідних ізотерм, знаходяться в межах 42,4 мг/г та 48,0 мг/г відповідно. Ступінь вилучення (R) Ag^+ знаходиться в межах 36,5 % для SiO_2 та 39,8 % для SiO_2/DMCK , що свідчить про активну участь введених функціональних SH-груп, хоча лише третина Ag^+ адсорбується за перші 120 – 150 хвилин. Практично через 150 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення іонів Ag^+ з водних розчинів поверхнею SiO_2/DMCK , що добре узгоджується із отриманими кінетичними даними.

Результати досліджень свідчать про перспективність використання пірогенного нанорозмірного кремнезему та нанокompозиту SiO_2/DMCK в якості адсорбентів Ag^+ з водних розчинів для технічного та медико – біологічного призначення.

[1] Shpak A. P., Gorbyk P. P. Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications. – Springer, 2009. – 425 p.

[2] Наноматериали и нанокompозиты в медицине, биологии, экологии. / Под ред. Шпака А.П., Чехуна В.Ф. // Составители Горбик П.П., Туров В.В.. - Киев: Наукова думка, 2011. - 444 с.

[3] Биофункционализация наноматериалов и нанокompозитов / Горбик П.П., Горобец С.В., Турелик М.П., Чехун В.Ф., Шпак А.П. – К.: Наукова думка, 2011. – 283 с.

[4] Чуйко А.А. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. Под ред.. - Киев, Наукова Думка, - 2003, - 416 с.

ВИЗНАЧЕННІ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ МЕТОДОМ ТОНКОШАРОВОГО ПРОСОЧУВАННЯ

Клішин А.В., Миронюк О.В.

Національний Технічний Університет України
„Київський Політехнічний Інститут”
un_cle_v@mail.ru

Поверхнева енергія дисперсних наповнювачів є важливим технічним параметром цих матеріалів, оскільки визначає перебігання процесів їх змочування та взаємодії з матрицею в твердому та рідкому станах. Регулювання енергії поверхні таких матеріалів є шляхом зниження енергоємності диспергування, запобігання виникнення вторинних агломератів диспергованих частинок. З метою оцінки якості регулювання, яке може бути здійснено за допомогою поверхнево-активних модифікаторів, використовують ряд методів визначення поверхневої енергії дисперсних матеріалів. Найбільш практичним на даний час є метод Уошбурна, який полягає у визначенні швидкості просочування пресованого в скляному капілярі матеріалу. Мірою поверхневої енергії при цьому може бути як кут змочування її водою, так і власне, значення енергії поверхні, наприклад, за теорією Оуенса-Вендта. В той же час, метод капіляру потребує здійснення великого ряду вимірювань для одержання статистично достовірних даних.

Метою даної роботи було порівняння методу капіляру з новим методом тонкостінного просочування за відтворюваністю.

В якості матеріалу для визначення поверхневої енергії використовувався дроблений мармур Normcal-20 з середнім розміром частинок 3,6 мкм, роль пробних рідин відігравали вода та гексан.

Зразки для визначення кута змочування кальциту методом капіляру готувалися пресуванням для одержання рівномірного за показником пористості шару наповнювача. Зразки для тонкостінного просочування було одержано з 5 %-них дисперсій матеріалу у воді, нанесених на предметне скло для мікроскопії та висушених при температурі 105 ± 10 °С.

Встановлено, що похибки не більше $2 \pm \%$ вдається досягти для методу капіляру не менше ніж за 10 вимірювань. Метод тонкошарового просочування дозволяє досягти такої точності не менше ніж за 4 вимірювання. Обидва методи вказують на значення кута змочування дробленого мармуру водою на рівні $25 \pm 0,5^\circ$.

Таким чином, встановлено, що метод тонкошарового капілярного просочування дозволяє більш точно визначити показники поверхневої енергії дисперсних матеріалів, ніж традиційний метод капіляру. Межами застосовуваності методу є розмір частинок досліджуваного матеріалу: він повинен складати не більше 40-50 мкм. Перевищення цього розміру робить утворення тонкого шару неможливим.

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗЕНУ ТА ЙОГО ОКСИГЕНВМІСНИХ ПОХІДНИХ ОЗОНОМ В ОЦТОВІЙ КИСЛОТІ

Колбасюк О.О., Бушуєв А.С., Галстян Т.М.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету
ім. Володимира Даля (м. Рубіжне)
kol-o@yandex.ua, bas131982@mail.ru

Дослідження реакції рідиннофазного окиснення етилбензену (ЕБ) та його оксигенвмісних похідних озonom має практичне значення для створення нових маловідходних окиснювальних технологій одержання метилфенілкарбінолу (МФК) та ацетофенону (АФ). В зв'язку з цим вивчення кінетики та механізму реакції озону з ЕБ та продуктами його окиснення є актуальною задачею.

В даній роботі вивчено кінетичні особливості реакції озону з ЕБ та продуктами його окиснення в льодяній оцтовій кислоті при температурі 15°C та атмосферному тиску.

Як показали результати досліджень, основними продуктами окиснення етилбензену озonom є пероксиди (60%) – продукти озонолітичної деструкції бензенового кільця, і меншою мірою – продукти окиснення за етильною групою – МФК (в умовах екстремуму на кривій вихід його становить 10%, кр. 4), АФ (34%, кр. 3), бензальдегід (БА) (сліди) і бензойна кислота (БК) (кр. 5) (рис.1). Серед продуктів реакції

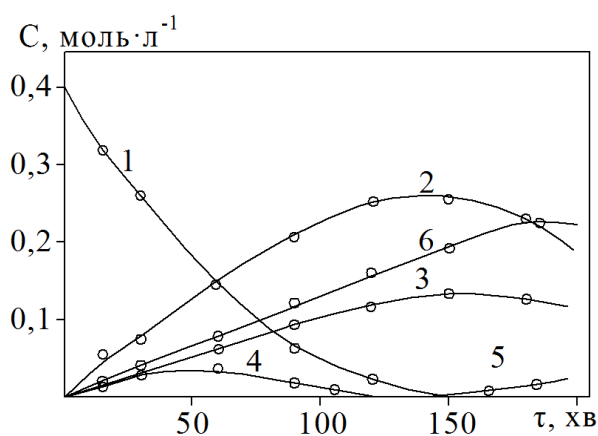


Рис. 1. Кінетика окиснення ЕБ озonom в оцтовій кислоті;
 $T = 288 \text{ K}$; $[\text{ArH}] = 0,4$; $[\text{O}_3]_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $V_p = 0,01 \text{ л}$; швидкість газового потоку – $8,33 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$. Зміна концентрації ЕБ (1), озонідів (2), АФ (3), МФК (4), БК (5), карбонових кислот (6).

також ідентифіковано значні кількості карбонових кислот (45% (150 хв), кр.6) (передбачається що вони є продуктами окиснення аліфатичних альдегідів). α -Фенілетилгідропероксид за умов досліду і застосованої методики аналізу не ідентифіковано.

Кінцевими продуктами окиснення ЕБ за бічним ланцюгом є БК. МФК і БА – проміжні продукти, котрі підлягають подальшому окисненню: МФК до АФ, а АФ до БК через проміжний БА. Про це свідчить характер кінетичних

кривих (рис. 1), за якими максимумами концентрацій спирту (кр. 4) і кетону (кр. 3) співпадають з початком накопичення продуктів їх окиснення (відповідно кр. 3 та 5).

Первинний продукт окиснення ЕБ за бічним ланцюгом МФК далі окиснюється до АФ. За кінетичних умов реакція окиснення спирту розвивається без індукційного періоду з початковою швидкістю, яка у два рази перевищує швидкість окиснення ЕБ (відповідно $1,6 \cdot 10^{-4}$ та $8,3 \cdot 10^{-5}$ моль·(л·с)⁻¹, що цілком зрозуміло, оскільки гідроксильна група послаблює сусідній зв'язок С – Н, в наслідок чого, при окисненні озоном, розривається саме цей зв'язок і утворюється радикал $\text{AgC}^*(\text{OH})\text{CH}_3$.

Основним продуктом окиснення МФК є АФ. Він утворюється з виходом 95 % і лише 5 % МФК руйнується за ароматичним кільцем. АФ є досить стійкою до окиснення озоном сполукою. При 15 °С його константа швидкості є значно нижчою ($0,04$ л·(моль·с)⁻¹), ніж константи швидкості ЕБ ($0,4$ л·(моль·с)⁻¹) та МФК ($0,8$ л·(моль·с)⁻¹), тому він починає реагувати з озоном лише після вичерпного окиснення вихідної речовини (рис. 1). Кінцевим продуктом окиснення АФ є БК. Передбачається, що вона утворюється через БА, який за умов досліду ідентифікується як «сліди», оскільки має константу швидкості з озоном, яка значно перевищує константи швидкості компонентів реакційної маси ($2,3$ л·(моль·с)⁻¹).

Найбільш стабільною речовиною серед продуктів озонування ЕБ та його оксигенвмісних похідних є БК, її константа швидкості в реакції з озоном в 40 разів менша (10^{-3} л·(моль·с)⁻¹) за константу швидкості реакції озону з АФ.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И СТУДНЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ДЛЯ ЖЕЛЕЙНЫХ КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Колядко Я.И.^{1,2}, Фощан А.Л.², Губский С.М.², Евлаш В.В.², Калугин О.Н.¹

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

² Харьковский государственный университет питания и торговли

380677344734@yandex.ua

Производство высококачественной конкурентоспособной продукции на современных кондитерских предприятиях должно осуществляться с учётом реологических свойств сырья, полуфабрикатов и готовой продукции на всех этапах переработки и хранения. Так, например, многие технологические процессы (смешивание, пластификация массы, формование) связаны с механическим воздействием на перерабатываемый продукт. Также, большое значение имеет межоперационное транспортирование полуфабриката по трубам и на различных конвейерах. Во всех перечисленных случаях выбор технологического оборудования, определение режимов его работы обуславливается, в первую очередь, реологическими характеристиками, относящимися к важнейшим физико-химическим показателям, определяющим качество кондитерских масс и особенности различных технологических процессов их переработки. Кроме того, большое значение в пищевой промышленности имеет объективная оценка качества пищевых продуктов и полуфабрикатов. В связи с этим применение реологических методов для объективного контроля качества пищевой продукции обеспечивают не только замену органолептического контроля, но и создают предпосылки для разработки автоматических систем управления технологическими процессами пищевых производств.

Все пищевые продукты представляют собой сложные многокомпонентные дисперсные системы, обладающие внутренней структурой и специфическими физико-химическими свойствами. Среди комплекса физико-химических свойств реологические являются основополагающими. Пищевое сырьё, полуфабрикаты и получаемые из них готовые продукты обладают разнообразными реологическими свойствами, которые зависят от многих факторов: химического состава, температуры, влажности, интенсивности и продолжительности механического и теплового взаимодействия. Применение в производстве различного сочетания таких воздействий может обеспечить заданный уровень реологических характеристик в течение всего технологического процесса, что позволит стабилизировать выход изделий и получать готовые к употреблению продукты постоянного, заранее заданного качества.

Проведены реологические исследования растворов высокомолекулярных соединений, таких как агар, желатин, модифицированный крахмал, нашедших широкое применение в качестве загустителей и структурообразователей при производстве желейных кондитерских изделий. Определены вязкости указанных растворов полимеров в зависимости от их концентрации при

различных температурах и значениях рН с помощью вискозиметров различного типа: ротационного ВСН-3, шарикового Гепплера и капиллярного типов. Получены экспериментально значения динамической и эффективной вязкостей, рассчитаны значения характеристических и удельных величин.

Полученные вискозиметрические данные обсуждены с точки зрения применимости различных моделей жидкостей (ньютоновская, неньютоновская). Для неньютоновских жидкостей показана применимость различных моделей реологического поведения. Для модели Бингама рассчитаны предельные напряжения сдвига и пластические вязкости. Полученные изменения интерпретированы с точки зрения структурных изменений изучаемых высокомолекулярных соединений и влияние на последние различных внешних факторов.

АДСОРБЦІЯ 2-НИТРОФЕНОЛА МОДИФИЦІРОВАННИМИ УГЛЕРОДНИМИ НАНОТРУБКАМИ

Котел Л.Ю., Бричка А.В., Горелов Б.М., Бричка С.Я.
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины
kotyol@ukr.net

Отходы промышленных предприятий загрязняют атмосферу и водную среду. Токсичные вещества могут иметь канцерогенное и мутагенное действие на организм и вызывать различные заболевания. Производные фенола являются основными отходами промышленных предприятий. На сегодняшний день актуальна проблема поиска эффективных методов очистки сточных вод от растворенных в них фенолов. Такими методами являются адсорбционные. В качестве активного и доступного адсорбента широко используют активированный уголь и другие углеродные материалы. Высокая удельная поверхность углеродных нанотрубок (УНТ), которая достигает $2000 \text{ м}^2/\text{г}$, дает возможность использовать их в качестве адсорбентов неорганических и органических соединений. Цель работы состояла в изучении зависимости адсорбции 2-нитрофенола модифицированными углеродными нанотрубками от концентрации растворенного вещества, времени контакта, рН раствора и количества адсорбента. Растворы 2-нитрофенола были использованы в качестве моделей сточных вод.

Нанотрубки синтезировали методом каталитического пиролиза [1]. УНТ модифицировали с целью образования на их поверхности определенного количества карбоксильных функциональных групп ультразвуковой обработкой в кислой среде, состоящей из смеси серной и азотной кислот в соотношении 3:1 в течение 3 ч. Структуру образцов изучали методами СЭМ, ТЭМ, ИК-Фурье спектроскопии. Удельную поверхность, объем пор и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Методом титрования по Боэму определяли количество функциональных карбоксильных групп на поверхности окисленных нанотрубок (УНТ-СООН). Далее провели серию адсорбционных экспериментов. Образцы нанотрубок приводили в контакт с растворами 2-нитрофенола. Рассчитывали количество адсорбированного 2-нитрофенола на поверхности образцов неокисленных УНТ и УНТ-СООН.

Синтезированы углеродные нанотрубки с диаметрами в диапазоне от 10 до 50 нм, длиной от 1 до 3 мкм. При изучении ИК-спектров окисленных УНТ выделенные пики при 1701 и 1187 см^{-1} , вероятно, соответствуют валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ карбоксильной группы. Количество карбоксильных групп в образцах УНТ-СООН по методу Боэма составило $3,5 \text{ ммоль/г}$. Удельная поверхность нанотрубок увеличивалась после функционализации от $130,52$ до $197,83 \text{ м}^2/\text{г}$ по методу БЭТ. Общий объем пор после окисления увеличивался от $0,54$ до $0,69 \text{ см}^3/\text{г}$. С другой стороны, средний диаметр пор нанотрубок уменьшался.

Концентрация 2-нитрофенола после наступления равновесия составляла 120 мг/л при изменении рН от 4 до 11. При рН выше 8 адсорбция уменьшалась.

При низких начальных концентрациях адсорбата наблюдалось незначительное изменение величины адсорбции для образцов УНТ и УНТ-СООН.

Адсорбционное равновесие наступало быстро после 15 мин контакта нанотрубок с растворами 2-нитрофенола. Например, при начальной концентрации растворенного вещества 160 мг/л, поглощение 2-нитрофенола нанотрубками 105,6 мг/л происходило в течение 8 мин, что составило около 73% от общего содержания 2-нитрофенола в растворе при адсорбционном равновесии. Такие же результаты были получены для адсорбции 2-нитрофенола на УНТ-СООН. В работе [2] для достижения равновесия при адсорбции производных фенола на активированном угле необходимо 7-20 ч. Вероятно, производные фенола на УНТ и активированном угле адсорбируются по разным механизмам, поверхность нанотрубок имеет больше пространства, доступного для адсорбции. Таким образом, нанотрубки проявляют высокую адсорбционную активность по отношению к соединениям фенола.

Показано, что процесс адсорбции двухступенчатый, происходит поверхностная адсорбция и внутричастичная диффузия. Вероятно, что при адсорбции 2-нитрофенола на УНТ и УНТ-СООН можно контролировать внешний массообмен с помощью внутричастичной диффузионной передачи массы.

Установлено, что изучаемые процессы адсорбции 2-нитрофенола на неокисленных многослойных углеродных нанотрубках, можно описать с помощью модели Ленгмюра. По данным изотермы Ленгмюра, вероятно, формируется монослой 2-нитрофенола на нанотрубках. Уравнение Темкина описывает процессы, где существует взаимодействие адсорбент-адсорбат. Установлено, что с помощью модели Темкина можно описывать изотермы адсорбции 2-нитрофенола на УНТ-СООН.

Таким образом, кислотная обработка углеродных нанотрубок влияет на их адсорбционные свойства. Наличие карбоксильных групп на поверхности УНТ уменьшает сорбционную активность нанотрубок по отношению к 2-нитрофенолу. Процесс адсорбции контролируется внешним массопереносом и последующей внутричастичной диффузией. Адсорбцию 2-нитрофенола неокисленными нанотрубками можно описать с помощью уравнения Ленгмюра. Модель Темкина подходит для описания адсорбции 2-нитрофенола на УНТ-СООН.

[1] Brichka S. Ya., Prikhod'ko G. P., Brichka A. V. et al. Synthesis of carbon nanotubes from a chlorine-containing precursor and their properties // Carbon. – 2004. – V. 42, №12-13. – P. 2581-2587.

[2] Daifullah A. A. M., Girgis B. S. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste // Water Res. – 1998. – V. 32. – P. 1169–1177.

АДСОРБЦІЙНА АКТИВНІСТЬ НАНОКОМПОЗИТІВ Fe₃O₄/SiO₂ (TiO₂, Al₂O₃) ЩОДО ІОНІВ Zn²⁺ ТА Cd²⁺

*Кусяк А.П.¹, Петрановська А.Л.², Пилипчук Є.В.², Горбик П.П.²,
Корнійчук О.О.¹*

¹Житомирський державний університет ім. Івана Франка

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
a_kusyak@ukr.net

Метою роботи став синтез та вивчення адсорбційних властивостей магніточутливих нанокompatитів Fe₃O₄/SiO₂, Fe₃O₄/TiO₂, Fe₃O₄/Al₂O₃ щодо іонів Zn²⁺ та Cd²⁺. Магнетит синтезовано за реакцією Елмора. Для модифікування наночастинок використовували тетраетоксисилан (ТЕОС), *n*-бутилортотитанат та ізопропілат алюмінію. Модифікування поверхні наночастинок магнетиту з утворенням силоксанового покриття Si-O-Si та полімерної сітки Ti-O-Ti з високим ступенем полімеризації проводили за методикою адсорбційного модифікування (АМ); з утворенням -Al-(ОН)-груп – методом хімічного модифікування (ХМ).

Для дослідження залежності адсорбційної активності композитів від рН розчину використовували ацетатно-аміачний буфер (I-160M) (рис.1, 2). Дослідження кінетики та побудова ізотерм проводились при рН = 7,6 (*g* = 0,03 г, *V* = 5 мл, *T* = 298К). Ємність сорбенту *A* (мг/г) розраховували за формулою: $A = (C_0 - C_p) \cdot V / m$, ступінь вилучення *R*(%): $R = (C_0 - C_p) \cdot 100 / C_0$, коефіцієнт розподілу *E*(мл/г): $E = A / C_p \cdot 1000$. Кількість адсорбованої речовини визначали вимірюванням концентрації іонів контактних розчинів до і після адсорбції, застосовуючи атомно-абсорбційний метод з використанням полум'яної суміші ацетилен-повітря.

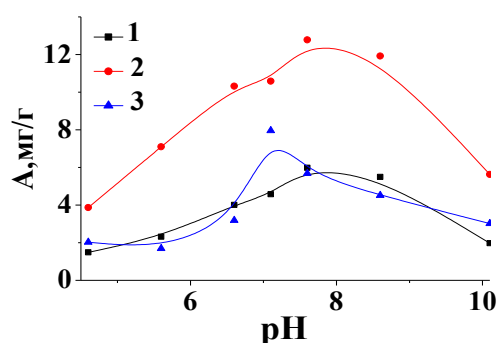
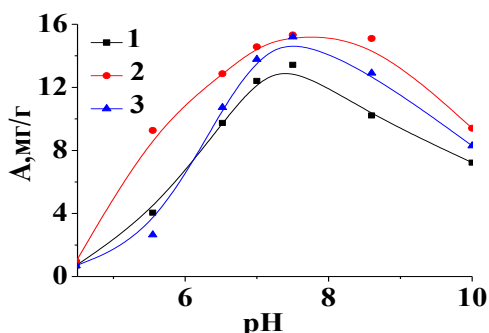


Рис. 1. Залежність адсорбції іонів Zn²⁺ на Fe₃O₄/SiO₂ (АМ) (1); Fe₃O₄/TiO₂ (АМ) (2) та Fe₃O₄/Al₂O₃ (ХМ) (3) від рН розчину.

Рис. 2. Залежність адсорбції іонів Cd²⁺ на Fe₃O₄/SiO₂ (АМ) (1); Fe₃O₄/TiO₂ (АМ) (2) та Fe₃O₄/Al₂O₃ (ХМ) (3) від рН розчину

Досліджено особливості адсорбції іонів Zn²⁺ та Cd²⁺ в присутності конкуруючих іонів на прикладі двокомпонентних розчинів синтезованими нанокompatитами. Експериментально встановлена залежність адсорбційної активності нанокompatитів від концентрації конкуруючих іонів. Найменший

вплив іонів Cd^{2+} на адсорбцію іонів Zn^{2+} спостерігається лише для поверхні Fe_3O_4/Al_2O_3 , тоді як у випадку інших композитів присутність Cd^{2+} впливає на адсорбцію Zn^{2+} (табл. 1). Що стосується впливу іонів Zn^{2+} на адсорбцію Cd^{2+} , то тут варто відмітити лише нанокompозит Fe_3O_4/TiO_2 (AM), для якого спостерігається відносна сталість показників адсорбції іонів Cd^{2+} (табл. 2).

Таблиця 1 Адсорбційні показники нанокompозитів Fe_3O_4/SiO_2 (AM), Fe_3O_4/TiO_2 (AM) та Fe_3O_4/Al_2O_3 (XM) щодо іонів Zn^{2+} в присутності іонів Cd^{2+}
* g = 0,1 г, V = 15 мл, T = 298K, pH = 7,6

| $C_{Zn^{2+}}$ мг/л | $C_{Zn^{2+}} : C_{Cd^{2+}}$ | Fe_3O_4/SiO_2 (AM) | | | Fe_3O_4/TiO_2 (AM) | | | Fe_3O_4/Al_2O_3 | | |
|-----------------------|-----------------------------|----------------------|-----------|------|----------------------|-----------|------|-------------------|-----------|------|
| | | A мг/г | E мл/г | R% | A мг/г | E мл/г | R% | A мг/г | E мл/г | R% |
| 10,5 * | 1:0 | 1,58 | 1579350 | 99,9 | 1,57 | 1579350 | 99,9 | 1,57 | 1579350 | 99,9 |
| 7,3 | 1:0,5 | 0,99 | 734 | 81,5 | 1,16 | 3411 | 95,3 | 1,17 | 4700 | 96,5 |
| 6,5 | 1:1 | 0,81 | 510 | 75,3 | 1,00 | 2090 | 92,6 | 1,03 | 3568 | 95,5 |
| 7,2 | 1:6 | 0,81 | 355 | 68,0 | 1,11 | 2097 | 92,6 | 1,14 | 3362 | 95,2 |
| 8,1 | 1:25 | 0,85 | 283 | 62,9 | 1,15 | 977 | 85,4 | 1,27 | 2705 | 94,2 |
| 8,6 | 1:37 | 0,87 | 261 | 61,0 | 1,20 | 887 | 84,1 | 1,34 | 2487 | 93,7 |
| 8,5 | 1:50 | 0,85 | 250 | 60,0 | 1,11 | 620 | 78,8 | 1,32 | 2318 | 93,2 |

Таблиця 2 Адсорбційні показники нанокompозитів Fe_3O_4/SiO_2 (AM), Fe_3O_4/TiO_2 (AM) та Fe_3O_4/Al_2O_3 (XM) щодо іонів Cd^{2+} в присутності іонів Zn^{2+}

| $C_{Cd^{2+}}$ мг/л | $C_{Cd^{2+}} : C_{Zn^{2+}}$ | Fe_3O_4/SiO_2 (AM) | | | Fe_3O_4/TiO_2 (AM) | | | Fe_3O_4/Al_2O_3 | | |
|-----------------------|-----------------------------|----------------------|-----------|------|----------------------|-----------|------|-------------------|-----------|------|
| | | A мг/г | E мл/г | R% | A мг/г | E мл/г | R% | A мг/г | E мл/г | R% |
| 6,6 | 1:0 | 0,76 | 386,1 | 69,8 | 1,05 | 3270 | 96,7 | 0,82 | 488 | 74,5 |
| 4,3 | 1:0,05 | 0,51 | 415,9 | 71,4 | 0,69 | 4952 | 96,7 | 0,58 | 740 | 81,6 |
| 3,7 | 1:0,1 | 0,45 | 442,8 | 72,6 | 0,60 | 5014 | 97,3 | 0,53 | 1076 | 86,6 |
| 4,2 | 1:1 | 0,47 | 348,0 | 67,6 | 0,68 | 6197 | 95,9 | 0,57 | 792 | 82,6 |
| 5,4 | 1:4 | 0,56 | 277,5 | 62,4 | 0,86 | 3932 | 95,0 | 0,65 | 450 | 73,0 |
| 5,4 | 1:6 | 0,48 | 191,9 | 53,5 | 0,85 | 3167 | 94,0 | 0,64 | 429 | 72,0 |
| 5,8 | 1:8 | 0,52 | 193,2 | 53,6 | 0,91 | 2609 | 96,7 | 0,58 | 248 | 59,8 |

Результати свідчать про перспективність застосування синтезованих нанокompозитів в якості адсорбційних матеріалів технічного призначення.

ФОРМУВАННЯ ЧАСТИНОК ФЕРИШПІНЕЛІ НА ПОВЕРХНІ СТАЛІ, ЯКА КОНТАКТУЄ З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ СОЛЕЙ ЦИНКУ

Лавриненко О.М., Павленко О.Ю., Щукін Ю.С.

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України
alena-lavry@yandex.ru

На сьогоднішній день одним з пріоритетних напрямків розвитку науки є розробка нових і вдосконалення традиційних фізико-хімічних методів отримання високодисперсних матеріалів з феримагнітними властивостями [1]. Нанорозмірні частинки феришпінелей широко використовуються при виготовленні функціональних матеріалів технічного і медико-біологічного призначення. В Інституті біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України розроблено альтернативний метод цілеспрямованого формування частинок феримагнітних фаз у системах на основі заліза та сталей, який отримав назву *ротаційно-корозійне диспергування* [2].

Метою роботи є визначення ролі аніонної складової дисперсійного середовища в процесі формування частинок феришпінелі на поверхні сталі при її контакті з повітрям і водними розчинами неорганічних солей цинку.

Частинки отримували на поверхні обертового диску, виготовленого із сталі 3, за умов його змінного контакту з повітрям і водними дисперсійним середовищем. У якості останнього були вибрані дистильована вода та водні розчини $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$ з $C_{Zn(II)} = 100$ мг/дм³. Температурний режим забезпечували за допомогою хладотермостату. Склад поверхневих структур визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА), а масове співвідношення Fe і Zn в структурі частинок – методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії (РФС). Розрахунок розмірів кристалітів і параметрів елементарної комірки феришпінелей виконували за даними РФА згідно стандартних методик.

Формування частинок проводили за температури 20°C: при вихідному контакті сталевого диску з водними розчинами солей цинку та при його попередньому контакті з дистильованою водою (протягом 1 і 3 год) і подальшому перенесенні диску у розчин солей цинку. При $T = 50^\circ C$ формували частинки за умов одногодинного контакту диску з дистильованою водою і його подальшого перенесення в цинковмісні розчини.

Результати рентгенофазового дослідження довели, що при додаванні солей хлориду та сульфату цинку у водне дисперсійне середовище при $T = 20^\circ C$ на поверхні сталі утворюються гідроксихлоридний або гідроксисульфатний Green Rust, I або II типу, відповідно, який містить у своїй структурі катіони Феруму та Цинку (Рис. а, Рис. б). До інших поверхневих структур належать оксигідроксиди Феруму: гетит і лепідокрокіт та складний оксид феруму – магнетит (Рис. б). Водночас, при введенні у дисперсійне середовище нітрату цинку, формування Green Rust не проходить, а продуктами фазоутворення є цинковмісна феришпінель з домішкою лепідокрокіту (Рис. в). При нагріванні систем, які містять Cl^- або SO_4^{2-} , до 50°C вміст феришпінелі в складі осаду суттєво збільшується (Рис. г, Рис. д), а в присутності NO_3^- вона стає єдиною фазою (Рис. е). Показово, що за своїм хімічним складом феришпінель належить

до нестехіометричних сполук: для всіх систем, отриманих при $T = 50^\circ\text{C}$, співвідношення Fe : Zn (РФС), в середньому, становить 79 : 21 % мас. Схоже співвідношення Fe : Zn зберігається лише в поверхневих структурах, утворених при $T = 20^\circ\text{C}$ в присутності NO_3^- (~19 % мас.). При наявності у дисперсійному середовищі Cl^- відношення Fe до Zn значно нижче і не перебільшує ~5,8 % мас., а в присутності SO_4^{2-} воно навпаки, значно вище і досягає ~30,7 % мас.

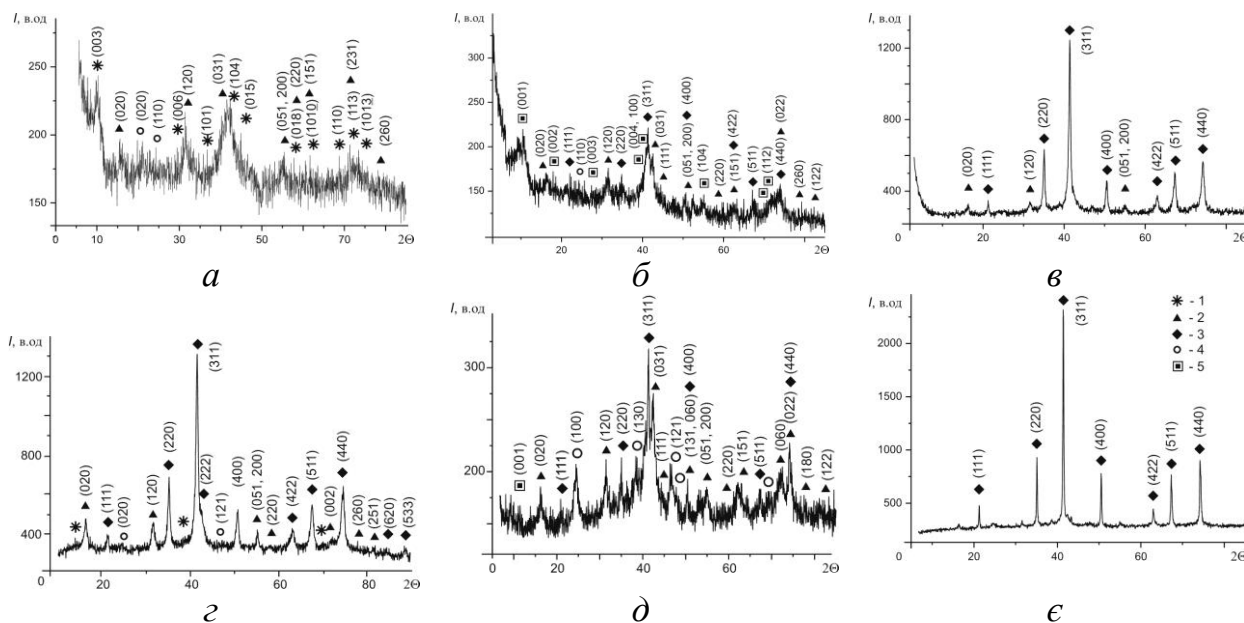


Рис. Рентгенограми мінеральних фаз, отриманих на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами: а – ZnSO_4 , б – ZnCl_2 , в – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ при $T = 20^\circ\text{C}$ і г – ZnSO_4 , д – ZnCl_2 , е – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ при $T = 50^\circ\text{C}$. Цифрами позначено фази: 1 – Green Rust I; 2 – $\gamma\text{-FeOOH}$; 3 – $\text{Zn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 4 – $\alpha\text{-FeOOH}$; 5 – Green Rust II.

Розрахунок розміру первинних частинок (кристалітів) феришпінелі, проведений за рівнянням Дебая-Шеррера, показав, що, він залежить від часу контакту поверхні сталі з дистильованою водою і розчинами солей, а також температури проведення процесу, і, зазвичай, знаходиться в діапазоні 7 - 22 нм.

Проведені дослідження довели, що наявність у водному дисперсійному середовищі аніонів Cl^- та SO_4^{2-} сприяє утворенню Green Rust, який містить у своїй структурі Ферум і Цинк, а також оксигідроксидів Феруму, а при $T = 50^\circ\text{C}$ до складу осаду входять частинки нестехіометричної феришпінелі. Введення в систему аніонів NO_3^- забезпечує умови, за яких на поверхні сталі утворюється єдина фаза добре окристалізованої феришпінелі. Таким чином, попередні дослідження довели доцільність використання водних розчинів $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ для отримання гомогенних осадів нестехіометричної цинковмісної феришпінелі.

[1] Глинчук М.Д., Рагуля А.В. Наноферроики. – К.: Наукова Думка, 2010. – 312 с.

[2] Lavrynenko O.M., Kovalchuk V.I., Ntreba S.V., Ulberg Z.R. New rotation-corrosion dispergation method for obtaining of iron-oxygen nanoparticles // Nanostudies – 2013. – No 7. – pp. 295-322.

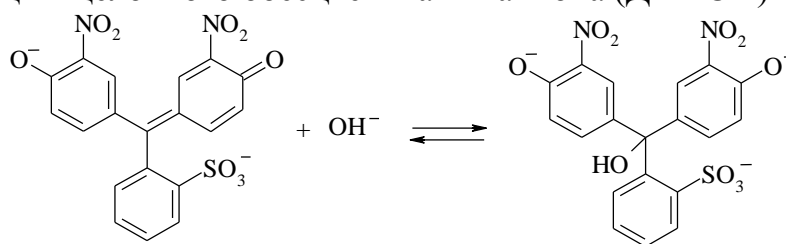
ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ ПАВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ДИНИТРОФЕНОЛСУЛЬФОФТАЛЕИНА С ГИДРОКСИД ИОНОМ

Лагута А. Н., Ельцов С. В.

Харьковский Национальный университет им. В. Н. Каразина
laguta-anna22@yandex.ru

Спектрофотометрическим методом определены зависимости константы скорости реакции взаимодействия дианиона динитрофенолсульфоптаleineина (ДНФСФ)²⁻ с гидроксид ионом от концентрации ПАВ разного типа.

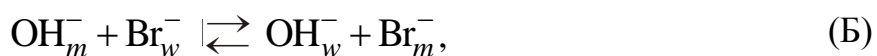
Эксперимент проведен при значении рН раствора, равном 12.25. В этих условиях реакция щелочного обесцвечивания аниона (ДНФСФ)²⁻



протекает как реакция нуклеофильного присоединения OH^- к карбокатиону.

Полученные зависимости констант скорости реакции от концентрации ПАВ показывают, что присутствие мицелл неионогенного или анионного ПАВ практически не влияет на скорость реакции, а присутствие мицелл катионного или цвиттерионного ПАВ сильно снижает константу скорости реакции.

Такое влияние можно объяснить на основе представлений о распределении реагентов между водой и мицеллярной псевдофазой, в результате чего химическое превращение с образованием продуктов реакции происходит одновременно как в водной непрерывной фазе, так и в мицеллах. Так как в изученных системах оба реагента – гидроксид ион и ион красителя – могут распределяться между водной и мицеллярной фазами, то при протекании реакции в присутствии мицелл ПАВ её схема включает в себя следующие стадии



где M – мицеллы ПАВ; k – константа скорости; индексы w и m указывают на водную фазу и мицеллярную псевдофазу, соответственно.

Из приведенной схемы реакции следует, что основными факторами, определяющими величину константы скорости бимолекулярной реакции в присутствии мицелл ПАВ, являются: 1) концентрирование реагентов в слое Штерна на поверхности мицелл; 2) изменение свойств локального микроокружения реагирующих частиц – снижение полярности среды и высокая ионная сила в месте их локализации; 3) знак заряда мицеллярной поверхности.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ПОЛІСТИРОЛЬНОГО МОДИФІКАТОРА НА ЙОГО СУМІСНІСТЬ З ПОЛІВІНІЛХЛОРИДОМ

Ларук Ю.В., Левицький В.Є.

Національний університет «Львівська політехніка»
akerlem@gmail.com

Для надання полівінілхлоридним (ПВХ) пластикатам необхідних експлуатаційних характеристик і розширення сфер використання їх піддають фізичному модифікуванню створенням на їх основі сумішей з іншими полімерами. Переважно введення полімерних модифікаторів в ПВХ композиції здійснюється у в'язко-текучому стані. При цьому виникає ряд труднощів пов'язаних з рівномірним розподіленням модифікатора у композиції, що обумовлено різними реологічними та теплофізичними характеристиками ПВХ і полімерного модифікатора. Введення полімерних модифікаторів, зокрема полістирольних, можливе з їх розчину у пластифікаторі. Внаслідок розчинення полістирольного модифікатора у пластифікаторі з подальшим суміщенням з дрібнодисперсним ПВХ досягається його рівномірне розподілення у композиції. Фізичне модифікування, що базується на створенні сумішей полімерів, відзначається впливом багатьох фізико-хімічних чинників, які в значній мірі залежать від сумісності полімерів.

У даній роботі оцінку сумісності компонентів модифікованих ПВХ пластикатів проводили за значенням параметра сумісності на підставі результатів віскозиметричних досліджень з використанням ротаційного віскозиметра "Rheomat-30" згідно ISO3219 та фотоколориметричним методом.

Порівнюючи відхилення розрахованого теоретично параметра сумісності з експериментальним значенням встановлено вплив природи та вмісту полістирольного модифікатора (суспензійний і удароміцний полістирол) на його сумісність з ПВХ. Встановлено, що при вмісті суспензійного полістиролу до 15 % мас. параметр сумісності має додатні значення, що свідчить про притягання між різнорідними макромолекулами ПВХ і полістирольного модифікатора та існування змішаних асоціатів і призводить до підвищення сумісності між компонентами системи. Виявлено, що сумісність матеріалів на основі ПВХ і удароміцного полістиролу підвищується при вмісті модифікатора більше 20 % мас. Пластифікатор також впливає на сумісність між ПВХ та модифікатором. Незалежно від природи полістирольного модифікатора збільшення вмісту пластифікатора в композиції призводить до підвищення сумісності між ПВХ та модифікатором. При цьому природа діестерфталатного пластифікатора не суттєво впливає на сумісність ПВХ і модифікатора.

На підставі фотоколориметричних досліджень підтверджено встановлені особливості залежності сумісності полімерів від їх співвідношення у пластифікаторі. Мінімальні значення оптичної густини спостерігаються при вмісті модифікатора 20-90 % відносно ПВХ, що спричинено конформаційними змінами макромолекул з можливістю перегрупування сегментів і зміною міжмолекулярних взаємодій переважно гідрофобного характеру.

СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ В КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ГИДРОКСИД ИОНОМ В РАСТВОРАХ ЦВИТТЕРИОННЫХ ПАВ

Литвинова Ю Л., Рощина Е. В., Ельцов С. В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
eltsov@univer.kharkov.ua

При помощи спектрофотометрического метода исследовано влияние солей на константы скорости реакции катионных трифенилметановых красителей кристаллического фиолетового (КФ), малахитового зеленого (МЗ) и бриллиантового зеленого (БЗ) с гидроксид ионом в водных растворах цвиттерионного ПАВ 3-(диметилдодециламмоний)-пропансульфоната (ДМДАПС).

За счет гидрофобных взаимодействий КФ, БЗ и МЗ связываются с мицеллами ДМДАПС, в результате чего происходит снижение диэлектрической проницаемости локального микроокружения катиона красителя, по сравнению с водой, что приводит к ускорению реакции (рис. 1а).

При увеличении концентрации ДМДАПС наблюдается возрастание констант скорости реакции присоединения гидроксид иона к КФ (рис. 1), МЗ и БЗ. В присутствии солей происходит снижение константы скорости реакции КФ, МЗ и БЗ в данной системе, в соответствии с лиотропным рядом для анионов $\text{ClO}_4^- > \Gamma^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- >$ бессолевая система.

В случае добавок солей, содержащих высокополяризуемые неорганические анионы, эффект цвиттерионного ПАВ подобен анионному ПАВ, за счет большого сродства данных анионов к аммониевому фрагменту ДМДАПС. Это объясняется тем, что из-за избыточной адсорбции анионов поверхность мицелл цвиттерионного ПАВ приобретает избыточный отрицательный заряд, что делает её подобной, в некоторой степени, поверхности мицелл анионного ПАВ.

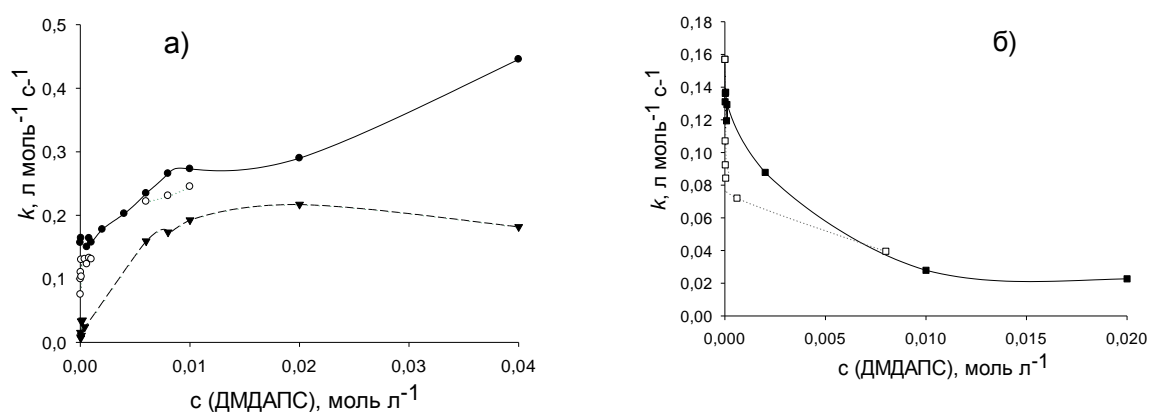


Рис. 1 – Влияние ДМДАПС на константу скорости второго порядка щелочного обесцвечивания КФ при 25 °С (а) ●– ДМДАПС, ○– ДМДАПС + NaCl, ▼– ДМДАПС+ NaBr, (б) ■– ДМДАПС+ NaI, □– ДМДАПС+ NaClO₄.

ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН ДОПОВАНИЙ ЦИТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Макогон В.М., Литвин Ю.А., Яцишин М.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: viktorymakogon@gmail.com

Науковий інтерес до різного роду природних мінералів (ПМ) зумовлений створенням композитів електропровідний полімер/природний мінерал. Таке поєднання дозволяє синтезувати гібридні мікро- та наноструктуровані композити на основі електропровідного полімеру (ЕПП), зокрема, поліаніліну (ПАН) та ПМ, як наприклад, монтморилоніт, каолін, глауконіт (Гл) тощо. Поліанілін завдяки своїм унікальним властивостям є одним з найбільш перспективних ЕПП, який випробовують в різних можливих застосуваннях в багатьох галузях. Природні мінерали володіють високою термічною стійкістю, а залізовмісні ПМ і здатністю до намагнічування, і є дешевою сировиною. Однією з набутих композитами властивостей є вища ніж в ПАН термічна стійкість, електропровідність і питома намагнічуваність.

Синтез ПАН та композитів Гл/ПАН здійснювали окисненням аніліну (Ан) амоній пероксодисульфатом у водних розчинах 0,5 М цитратної кислоти (ЦК) за різного співвідношення Гл : Ан (8 : 1, 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 1,3, 1 : 2, 1 : 4 і 1 : 8), а також за різних концентрацій (0,1, 0,5 і 2,0 М) ЦК і співвідношенні Гл : Ан 1 : 1. Термічну стабільність досліджували за допомогою термогравіметричного аналізатора (Дериватограф Q 1500-D) в межах 20–700 °С в атмосфері повітря.

На рис. 1, а зображено криві втрати маси (ТГ) при нагріванні зразками Гл, ПАН та композитів Гл/ПАН за різного співвідношення Гл : Ан(ПАН).

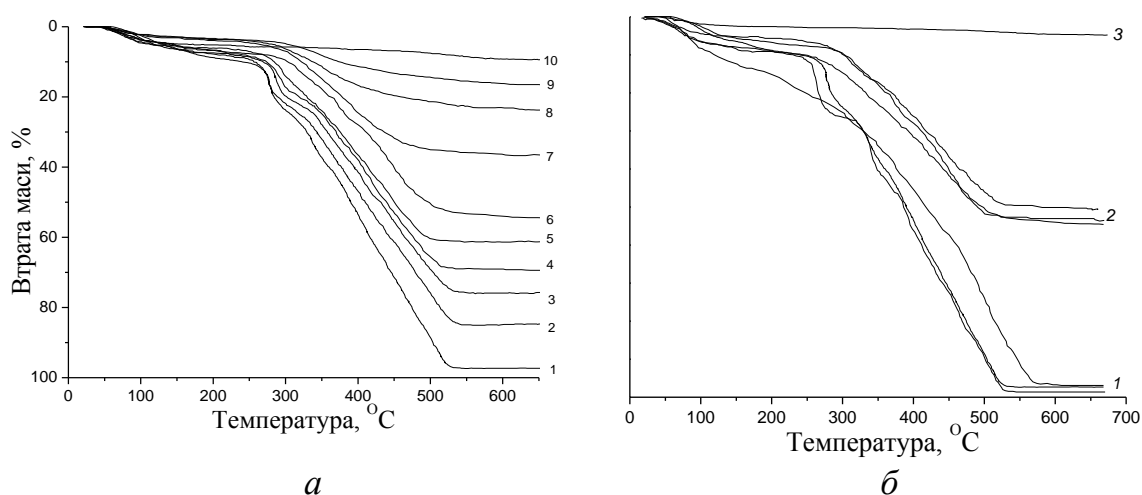


Рис. 1. Термогравіметричні криві зразків за різного співвідношення Гл і Ан (ПАН) (а): 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН (1:8); 3 – Гл/ПАН (1:4); 4 – Гл/ПАН (1:2); 5 – Гл/ПАН (1:1.3); б – Гл/ПАН (1:1); 7 – Гл/ПАН (2:1); 8 – Гл/ПАН (4:1); 9 – Гл/ПАН (8:1); 10 – Гл а також зразків, синтезованих за різних концентрацій ЦК (б), М: 0,1, 0,5 і 2,0. 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН і 3 – Гл.

Вигляд ТГ-кривих ПАН і зразків композитів з невисоким вмістом Гл засвідчує складність процесів термодеструкції, яка налічує як мінімум три стадії втрати маси (рис. 1, *a*, криві 1–6). Перша стадія відповідає виділенню фізично зв'язаної води, друга – допуючого компонента (ЦК) і води яка входить в гідратну оболонку аніона-допанта, і третя – виділення продуктів термодеструкції ПАН і води зв'язаної з макромолекулами водневими зв'язками [1]. Для ТГ-кривої зразка Гл характерні дві стадії втрати маси, зумовлені, в основному, виділенням фізично зв'язаної та кристалічної води (рис. 1, *a*, крива 10). Термодеструкція зразків Гл/ПАН при співвідношенні Гл : ПАН 2:1, 4:1 і 8:1 відбувається у дві стадії (рис. 1, *a*, криві 7–9).

Найвищий відсоток втрати маси характерний для зразків ПАН, Гл/ПАН (1:8), Гл/ПАН (1:4), Гл/ПАН (1:2), найнижчий для зразка Гл та Гл/ПАН (4:1), Гл/ПАН (8:1). Менша втрата маси властива для зразків з високим вмістом Гл і, відповідно, низьким вмістом ПАН при розкладі якого відбувається найбільша втрата маси. Вплив компонентів, які входять до складу зразків на термічну стабільність подібних композитів прийнято визначати за зміщенням точок перегину ТГ-кривих за температур виділення допуючого компонента чи деструкції ПАН в бік вищих значень температур. З рис. 1, *a* видно, що як температури початку виділення ЦК, так і деструкції ПАН зміщуються в бік вищих значень температур. Зі збільшенням вмісту Гл у композиті, вміст ПАН зменшується і термічна стійкість композиту зростає. Очевидно, що на термічні властивості композитів Гл/ПАН впливає вміст Гл. Тобто, значення втрати маси композитами буде знаходитись між значеннями втрати маси поліаніліном і глауконітом. Найменша втрата маси за $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ властива для зразків Гл/ПАН (8:1), Гл/ПАН (4:1), Гл/ПАН (2:1), найвища – для зразків Гл/ПАН (1:8), Гл/ПАН (1:4), Гл/ПАН (1:2). Для зразка Гл/ПАН (8:1) характерна найнижча втрата маси при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, що зумовлено високим вмістом Гл в композиті.

На рис. 1, *b* зображено ТГ-криві втрати маси зразками ПАН та композитів Гл/ПАН залежно від концентрації ЦК та глауконіту. Найвищий відсоток втрати маси характерний для зразків ПАН ~98 %, менший, практично, на половину для композиту Гл/ПАН ~50 % і для Гл ~10 %. Процес термодеструкції зразків ПАН і Гл/ПАН, синтезованих за різних концентрацій ЦК, теж є багатостадійним і термічна стабільність зразків залежить від концентрації ЦК.

Термодеструкція ПАН і зразків Гл/ПАН в атмосфері повітря в межах температур $250 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ є екзотермічним процесом.

Порівняння результатів дериватографічних досліджень зразків показало, що термічні властивості композитів Гл/ПАН залежать від вмісту глауконіту. Із збільшенням вмісту ПМ глауконіту підвищується термічна стійкість поліаніліну у зразках композитів Гл/ПАН.

[1] Яцишин М., Гринда Ю, Кунько А., Кулик Ю. Полімеризація аніліну за наявності глауконіту // Вісник Львів. ун-ту. Серія. хім. – 2010.– Вип. 51.– С. 395–406.

ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМНИХ МАТЕРІАЛІВ, ЯКІ МОДИФІКОВАНІ АМІНОФОСФОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

*Міхралієва А.А., Семенчук Т.Ю., Колосов М.О., Пантелеймонов А.В.,
Холін Ю.В.*

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
mikhralieva@karazin.ua

На сьогодні отримано та досліджено чимало гібридних органо-кремнеземних матеріалів. Завдяки своїм сорбційним властивостям, особлива увага зосереджена на кремнеземних матеріалах, що модифіковані амінофосфоновими кислотами (АФК). Амінофосфонові кислоти відносяться до комплексонів, тобто здатні утворювати міцні комплексні сполуки з іонами багатьох металів. Закріплюючи такі ліганди на кремнеземну поверхню, отримують перспективні матеріали в якості стаціонарних цвітер-іонних фаз для іонної хроматографії та ефективних адсорбентів для вилучення іонів металів із розчинів. Адсорбційні властивості органо-кремнеземних матеріалів визначаються будовою поверхневого шару та методом їх синтезу. Відсутність інформації про реакційну здатність закріплених АФК та стійкість утворених ними металокомплексів стає перешкодою для раціонального використання даних сорбентів.

Метою роботи було отримати та дослідити протолітичні властивості кремнеземних матеріалів, які модифіковані АФК за допомогою кількісного фізико-хімічного аналізу (КФХА). Об'єкти дослідження синтезували методом поверхневої зборки. Залежно від аміновмісного носія X [ормосил з іммобілізованими аміногрупами – Orm-NH_2 або кремнезем із ковалентно закріпленими аміногрупами – $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$] та природи карбонільної сполуки отримали три матеріали (рис. 1).

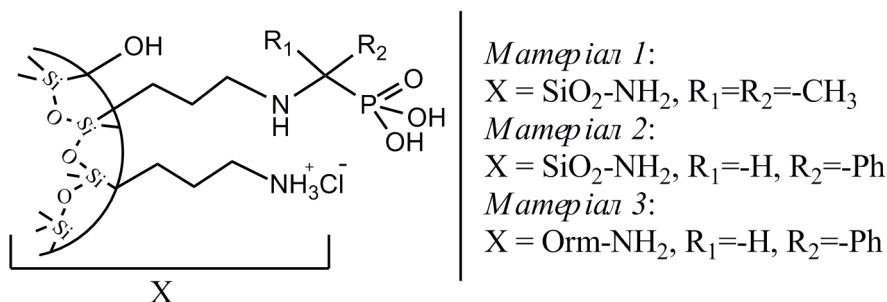


Рис. 1. Схематичне зображення поверхні кремнеземних матеріалів, які модифіковані АФК

У результаті багатостадійності синтезу об'єкти дослідження характеризуються поліфункціональним складом поверхневого шару. Склад добутих матеріалів залежить від ступеня перетворення аміногруп до АФК. Для оцінки повноти модифікації були вивчені протолітичні властивості закріплених груп аміновмісного носія та кремнеземних матеріалів, що модифіковані АФК за допомогою рН-метричного титрування в присутності сильного електроліту КСІ.

Проаналізувавши експериментальні дані, визначили загальну кількість закріплених груп АФК ($C_{\text{H}_2\text{Q}}$) за методом Грана. Додатково застосували метод кондуктометричного титрування для знаходження концентрації депротонової форми АФК (C_{HQ^-}).

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КАРБОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ БРОМИДНЫХ РАСПЛАВОВ

В.Л. Чергинец¹, В.А. Науменко¹, Т.П. Реброва¹, Т.В. Пономаренко¹

¹Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины

61001 Харьков пр. Ленина 60

cherginets@isma.kharkov.ua

Расплавы на основе бромидов щелочных и щелочноземельных металлов в настоящее время используются для получения новых высокоэффективных сцинтилляционных материалов, таких как CsBa₂Br₅:Eu²⁺, BaBrI:Eu²⁺, CsCaBr₃:Eu²⁺. Одной из наиболее важных стадий подготовки сырья является его сушка и очистка от кислородсодержащих примесей, присутствие которых в ростовом расплаве приводит к потере активатора в виде осадка оксидов.

В данной работе изучен процесс карбогалогенирования (действие окислительно-восстановительной пары «C+Br₂») в расплавах KBr-NaBr (0.5:0.5), KBr-BaBr₂ (0.49:0.51), KBr-LiBr (0.4:0.6) в интервале температур 943, 973, 1000 и 1023 К. Химическая стадия процесса характеризуется вторым порядком по оксид-ионам. Температурные зависимости констант скорости реакции аппроксимируются следующими уравнениями:

$$\ln k = 22.06(\pm 1.5) - 4880(\pm 1440) \cdot T^{-1}(\text{KBr-NaBr});$$

$$\ln k = 15.5(\pm 0.8) - 3700(\pm 800) \cdot T^{-1}(\text{KBr-BaBr}_2);$$

$$\ln k = 12.02(\pm 1) - 4011(\pm 900) \cdot T^{-1}(\text{KBr-LiBr}),$$

что позволяет оценить значения энергии активации процесса карбогалогенирования как 42 ± 12 кДж·моль⁻¹, 31 ± 7 кДж·моль⁻¹ и 33 ± 8 кДж·моль⁻¹, соответственно. Определены термодинамические характеристики образования активированного комплекса $\Delta H^\#$ и $\Delta S^\#$. Оценены пределы очистки (остаточная концентрация оксид-ионов) в диапазоне температур 943-1023 К, которые коррелируют с кислотными свойствами (индексами оксоосновности) изученных бромидных расплавов.

АДСОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ МАГНИТНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ И МАГНЕТИТА

Непомящая Л.С., Балака И.А

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

Дворянская 2, Одесса, 65082

lnepomyashhaya@mail.ru

Применение новых магнитных адсорбентов на основе растительных отходов и магнетита позволяет эффективно очищать сточную воду от токсичных синтетических красителей, при этом значительно ускоряется процесс отделения адсорбента от очищенной воды [1-3]. К сожалению, широкое внедрение таких магнитных адсорбентов в практику водоочистки сдерживается недостаточной изученностью влияния различных факторов на адсорбционный процесс.

Цель данной работы: изучить влияние природы красителя, рН среды, времени, дозы адсорбентов на основе растительных отходов (стеблей кукурузы (СК) и соломы ячменя (СЯ)) и магнетита (М) на степень адсорбционного выделения красителей.

Объектами исследования служили: катионный краситель – метиленовый голубой (МГ) и анионный краситель – кислотный оранжевый (КО); магнитные адсорбенты стебли кукурузы-магнетит (СК-М) и солома ячменя-магнетит (СЯ-М). Магнитные адсорбенты синтезировали соосаждением солей железа Fe^{2+} и Fe^{3+} (молярное соотношение = 1:2) водным раствором аммиака в присутствии измельченных стеблей кукурузы или ячменной соломы.

Адсорбцию красителей проводили в статических условиях при 20 °С. Концентрацию красителей после адсорбции определяли спектрофотометрическим методом.

Проведенные исследования показали (рис. 1), что магнитные адсорбенты СК-М и СЯ-М в интервале значений рН=4-10 позволяют выделить катионный краситель МГ ~ на 90-97 %, а анионный краситель КО~ на 20-40%. В связи с тем, что адсорбционная способность исследованных магнитных адсорбентов по отношению к красителю КО в широком интервале значений рН невысокая, все последующие исследования проводились на примере выделения красителя МГ.

Из рис. 2 видно, что увеличение дозы адсорбентов СК-М и СЯ-М от 0,4 до 4 г/л способствует более полному выделению МГ. Это объясняется тем, что с увеличением расхода магнитных адсорбентов увеличивается количество активных центров на их поверхности, взаимодействующих с извлекаемым катионом красителя [1,3].

Анализ экспериментальных данных показал (рис. 2), что время достижения адсорбционного равновесия МГ на магнитных композитах СК-М и СЯ-М в большинстве случаев достигается в течение 60-100 мин. Установлено, что (рис. 2) что при дозе 4 г/л наблюдается практически полное выделение МГ на адсорбенте СЯ-М в течение 40 мин.

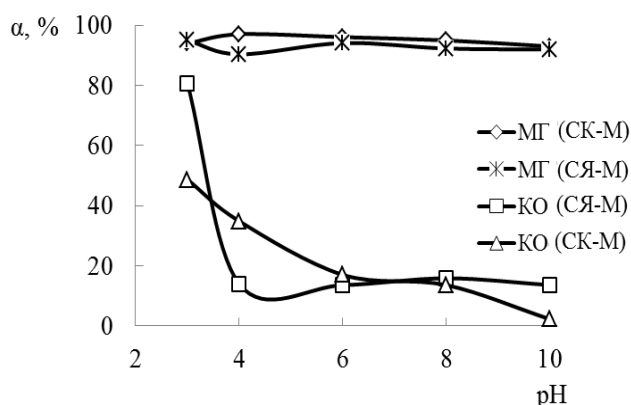


Рис. 1. Зависимость степени выделения (α) красителей на магнитных адсорбентах от pH очищаемой воды.

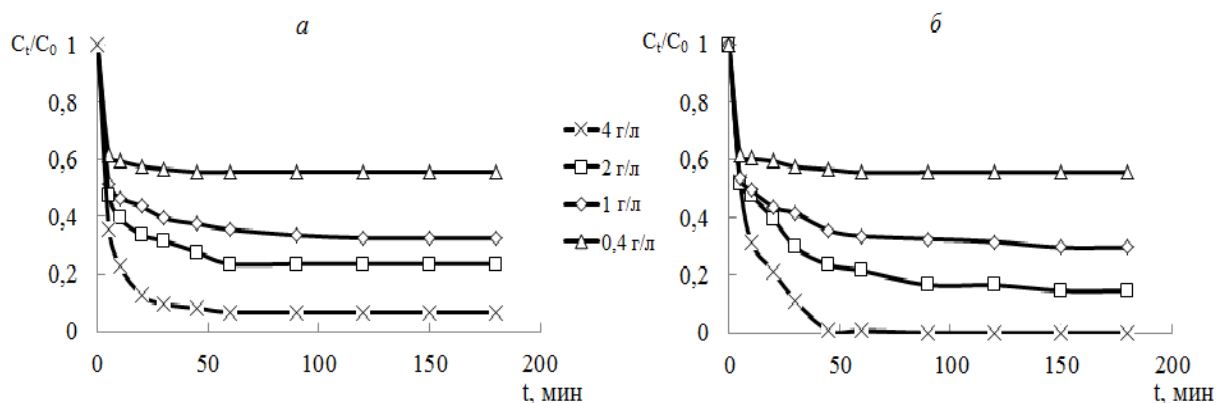


Рис. 2. Зависимость величины C_t/C_0 от времени (t) адсорбции МГ на адсорбентах композитах СК-М (а) и СЯ-М (б).

Таким образом, полученные результаты могут быть использованы для широкого внедрения магнитных адсорбентов на основе стеблей кукурузы или соломы ячменя и магнетита в практику водоочистки и позволят сознательно управлять адсорбционным процессом очистки.

- [1] Pirbazari A. E. Fe_3O_4 -wheat straw: Preparation, characterization and its application for Methylene Blue adsorption / A. E. Pirbazari, E. Saberikhah, S. S. Kozanib. // *Water Resources and Industry*. – 2014. – № 14. – P. 1–32.
- [2] Madrakian T. Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples / T. Madrakian, A. Afkhami, M. Ahmadi. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2012. – № 99. – P. 102–109.
- [3] Kah T. Removal of cationic dye by magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto activated maize cob powder and kinetic study of dye waste adsorption / [T. Kah, M. Norhashimah, T. Tjoon T, N. Ismai, P. Panneerselvam] // *APCBEE Procedia*.—2012.—V. 1.—P. 83—89.

ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ И СОЛЬВАТАЦИЯ ПЕРХЛОРАТА ЦИНКА В АЦЕТОНИТРИЛЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И МОЛЕКУЛЯРНО – ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Новиков Д.О., Сморцова Е.Ю., Агеенко В.Н., Калугин О.Н.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
dmitrynovikovs@gmail.com

Особое место в химии неводных растворов занимают несимметричные электролиты, интенсивное изучение которых в последнее время связано с разработкой высокоэффективных флуоресцентных зондов на катионы многозарядных металлов. Несмотря на огромное количество работ и многообразие спектральных методов, посвященных исследованию подобных систем, остается целый ряд неосвещенных вопросов. В литературе зачастую отсутствуют надежные количественные характеристики процессов сольватации, ассоциации и комплексообразования, недостаточно обоснован и в большинстве случаев точно не установлен состав и структура образующихся комплексных частиц.

Хорошо известно, что одним из наиболее чувствительных методов к изменению заряда и размера заряженных частиц в растворе является кондуктометрия. Относительная простота кондуктометрического эксперимента и наличие теоретически обоснованных уравнений, описывающих концентрационную зависимость электрической проводимости, позволяют получить важные динамические и структурные характеристики электролитных растворов. В настоящее время для исследования последних также широко используются методы молекулярно-динамического (МД) моделирования, которые позволяют анализировать системы на микроскопическом уровне.

В настоящей работе выполнено кондуктометрическое исследование растворов $Zn(ClO_4)_2$ в ацетонитриле в интервале температур 5 – 55 °С при различных температурах. С использованием расширенного уравнения Ли-Уитона установлена схема ионных равновесий и определены константы ионной ассоциации электролита по первой ступени, а также предельные ионные проводимости катиона цинка и перхлорат-аниона. Полученные данные интерпретированы в рамках статистико-механической теории ионной ассоциации и кинетической теории ионной сольватации Самойлова.

С использованием программного пакета MDNAES (Molecular Dynamics of Non-Aqueous Solutions) проведено МД моделирование структурных и динамических свойств бесконечно разбавленного раствора Zn^{2+} в ацетонитриле. На основании совокупности пространственных и временных корреляционных функций дана микроскопическая интерпретация структурно-динамических параметров ионной сольватации катиона цинка, полученных из кондуктометрического эксперимента.

ПРЕДЕЛЬНАЯ ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ДИНАМИКА ИОННОЙ СОЛЬВАТАЦИИ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Огер А.А., Рябчунова А.В., Калугин О.Н.

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

Ионные жидкости (ИЖ) – это новый класс низкотемпературных расплавов солей, для которых характерно жидкое состояние при комнатных температурах. ИЖ и их смеси с молекулярными жидкостями находят применение в качестве электролитов для батарей и суперконденсаторов. Основным требованием к таким растворам является обеспечение максимально высокой удельной электропроводности (ЭП). Данные условия можно удовлетворить, достигнув высокой концентрации свободных носителей тока, что определяется степенью диссоциации-ассоциации ИЖ в соответствующем растворителе, а также значением подвижностей ионов.

В настоящей работе выполнен детальный анализ предельной ионной молярной электропроводности катиона 1-бутил-3-метилимидазолия $[BMIM]^+$ (рис. 1) в ряду полярных растворителей различной природы (вода, метанол, ацетон, ацетонитрил, пропиленкарбонат и др.).

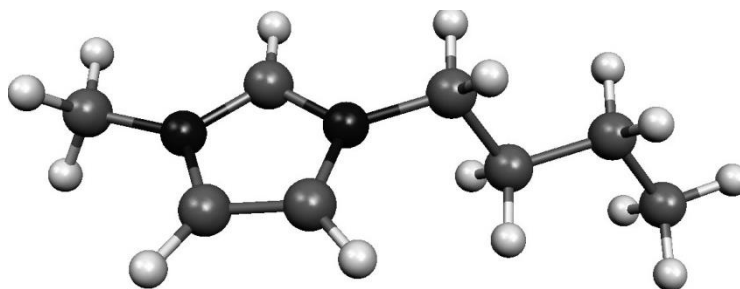


Рисунок 1. Структурная формула 1-бутил-3-метилимидазолия.

Для микроскопической интерпретации подвижности $[BMIM]^+$ использованы различные теоретические подходы, включая простейшую гидродинамическую теорию, теорию диэлектрического трения и обобщенную кинетическую теорию ионной гидратации Самойлова.

Для установления влияния собственной структуры (строения) катиона $[BMIM]^+$ на количественные характеристики динамики ионной сольватации соответствующие величины проанализированы также в ряду симметричных тетраалкиламмониевых катионов R_4N^+ .

ЗОНДИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНДИКАТОРАМИ

Остапенко Е.В., Христенко И.В.

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

Данные о топографии, полярности и кислотно-основных свойствах поверхности твердых материалов (сорбентов, катализаторов и др.) позволяют оптимизировать условия их использования. Необходимую информацию получают с помощью физико-химических методов исследования, среди которых простым и надежным выступает метод зондирования поверхности различными органическими индикаторами. Отсутствие у большинства сорбентов собственной окраски и люминесценции позволяет использовать спектроскопию диффузного отражения и флуоресценцию для исследования поверхности материалов с помощью различных органических индикаторов.

Было изучено состояние сольватохромных (2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенил-пиридиний-1)феноксид (I) и 2,6-дихлор-4-(2,4,6-трифенил-пиридиний)феноксид (II)) и флуоресцентного (2-(4'-пиридил)-5-(4'-N,N-диметиламинофенил)-1,3-оксазола (III)) индикаторов на поверхности сорбентов, модифицированных 1-пропил-3-метилимидазолием хлоридом (материал 1 - получен с помощью золь-гель синтеза и материал 2 - силикагель с химически привитыми группами).

Индикаторы наносили на поверхность, выдерживая точную навеску исследуемого материала в растворе индикатора. Растворитель удаляли испарением при температуре 80 °С в течение 2-3 часов.

Спектральные характеристики сольватохромных индикаторов на поверхности исследованных материалов подобны. В случае флуоресцентного индикатора наблюдаем различие в спектрах флуоресценции индикатора, адсорбированного на поверхности материалов. На поверхности материала 1 флуоресцентный индикатор существует в форме монокациона, а на поверхности материала 2 - монокациона и в нейтральной форме (рис.1). Результаты зондирования поверхности флуоресцентным индикатором показали существование в приповерхностном слое материала 2 областей с различными кислотно-основными свойствами.

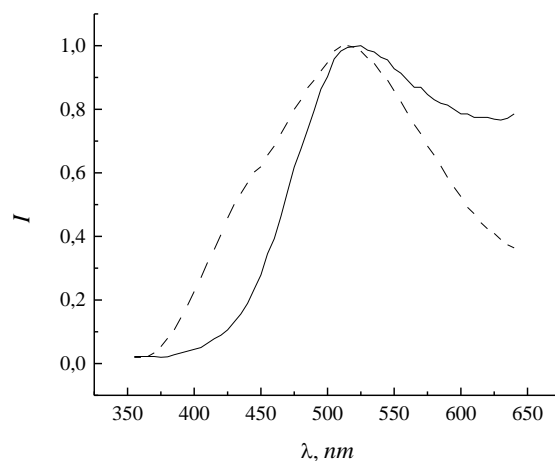


Рис.1. Спектры флуоресценции индикатора III на поверхности исследованных материалов (1- ксерогель, полученный золь-гель синтезом; 2- силикагель с химически привитыми группами)

Сравнив состояние флуоресцентного индикатора на поверхности материалов с одинаковыми функциональными группами, но полученных разными методами, приходим к выводу, что в результате золь-гель синтеза образуется материал с более однородной поверхностью. Кислотность среды в приповерхностном слое материала 1 несколько выше, чем для материала, полученного методом химической прививки.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (VI) НОВЫМИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНИТАМИ

Панчина А.Л., Перлова Н.А., Чернюк О.О.

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова

e-mail: panchina.anna@mail.ru

Одним из эффективных методов извлечения соединений урана из водных растворов, в том числе шахтных, рудных и сточных вод, является адсорбция на твердых поверхностях. Изучение кинетических закономерностей адсорбции дает полезную информацию о механизме адсорбции, что позволяет оптимизировать процесс адсорбции и условия синтеза адсорбентов с заданными для конкретных систем свойствами.

Цель данной работы – установить кинетические закономерности адсорбции соединений урана (VI) новыми органо-неорганическими ионитами, синтезированными в Институте общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины [1].

Адсорбатами служили соединения урана (VI), находящиеся в модельных растворах ацетата уранила с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ в присутствии 0,02 моль/дм³ HCl или HNO₃. Исходные значения pH растворов равнялись 2.

В качестве адсорбентов использовали органо-неорганические иониты, полученные путем модификации поверхности сильноосновной гелевой катионообменной смолы Dowex HCR-S гидрофосфатом циркония (ГФЦ). Для сравнения использовали немодифицированный катионит (образец 0). В работе [1] приводится структура и характеристики используемых адсорбентов. Образцы 1 и 2 отличаются кратностью обработки исходного катионита 1 М неорганическими реагентами (хлористым цирконием и ортофосфатной кислотой). Показано [1], что в полимерной матрице содержатся наночастицы ГФЦ как в нативной форме (4 – 20 нм) (образцы 1, 2), так и в виде агрегатов (образец 3). В данной работе использовали также адсорбенты, полученные в результате однократной обработки исходного катионита, но отличающиеся условиями синтеза (варьировалась концентрация хлорида циркония от 0,01 до 1 моль/дм³ при постоянной концентрации ортофосфатной кислоты 1 моль/дм³ и концентрация ортофосфорной кислоты от 0,01 до 1 моль/дм³ при постоянной концентрации хлорида циркония 1 моль/дм³).

Опыты по адсорбции соединений урана (VI) исследуемыми адсорбентами проводили при соотношении твердой и жидкой фаз 1:500 в статическом режиме при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и непрерывном встряхивании в течение 0,1–3 часов. Об эффективности процесса судили по степени адсорбции (S, %) соединений урана (VI) и величине удельной адсорбции (A).

Проведенные исследования показали (табл.), что время установления адсорбционного равновесия (t_p) составляло 80–120 мин. Кинетика адсорбционного процесса описывается уравнением псевдопервого порядка [2]

$$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k \cdot t,$$

где k – константа скорости псевдопервого порядка, мин⁻¹; A_p – равновесная адсорбционная емкость, A – удельная адсорбция в момент времени t ,

что подтверждается высокими значениями коэффициентов линейной корреляции R^2 (табл.). Уменьшить время установления адсорбционного равновесия до 60 мин и увеличить константу скорости псевдопервого порядка до $0,047 \text{ мин}^{-1}$ можно, изменив условия синтеза органо-неорганических ионитов – вместо 1 М растворов неорганических реагентов использовать 0,1 М растворы.

Для определения вклада внутренней диффузии в скорость процесса адсорбции использовали модель Бойда, Адамсона и Майерса [3], с помощью которой рассчитывали кинетический коэффициент внутренней диффузии B и коэффициент внутренней диффузии D . Расчеты показали (табл.), что адсорбция соединений урана (VI) протекает во внешнедиффузионном режиме (образец 0) и смешанно-диффузионном режиме (образцы 1–3). Вклад внутренней диффузии в общую скорость процесса максимален в случае использования образца 3 и минимален в случае использования образца 2 (табл.).

Табл. Кинетические характеристики адсорбции соединений урана (VI) исследуемыми адсорбентами

| Образец | $S, \%$ | $t_p, \text{ мин}$ | Модель псевдопервого порядка | | Модель внутренней диффузии | | |
|---------|---------|--------------------|------------------------------|-------|----------------------------|---|-------|
| | | | $k, \text{ мин}^{-1}$ | R^2 | $B, \text{ мин}^{-1}$ | $D \cdot 10^{12}, \text{ м}^2/\text{с}$ | R^2 |
| 0 | 98 | 100 | 0,018 | 0,99 | – | – | – |
| 1 | 100 | 80 | 0,029 | 0,99 | 0,040 | 6,88 | 0,98 |
| 2 | 94 | 120 | 0,014 | 0,98 | 0,035 | 11,62 | 0,99 |
| 3 | 90 | 100 | 0,019 | 0,99 | 0,017 | 2,85 | 0,99 |

Из табл. видно, что в качестве адсорбента соединений урана (VI) из модельных растворов наиболее целесообразно использовать образец 1, т.е. многократная обработка поверхности исходного катионита хлоридом цирконила и ортофосфорной кислотой нецелесообразна.

Таким образом, исследуемые органо-неорганические иониты являются перспективными адсорбентами соединений урана (VI) из водных растворов, образующихся при добыче и переработке уранорудного сырья.

[1] Дзясько Ю.С., Пономарева Л.Н., Вольфович Ю.М. и др. // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, вып. 3. – С. 1.

[2] Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. // Sep. Purif. Method. – 2000. – V.29. – P.189.

[3] Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. - Л.: Химия. - 1970. - 336 с.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ОТНОШЕНИИ РАДИОНУКЛИДОВ ^{90}Sr И ^{137}Cs

Полянская А.И., Ефимова Н.В., Красноперова А.П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

пл. Свободы 4, Харьков, 61022, Украина

alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua

Из продуктов деления, которые поступили в окружающую среду в результате Чернобыльской аварии и активно включаются в пищевые цепочки, наибольшую опасность представляют долгоживущие радионуклиды ^{90}Sr и ^{137}Cs . Поэтому проблема очистки природных и технических вод от этих радионуклидов имеет особое значение для улучшения экологической обстановки в районах повышенной техногенной деятельности человека [1].

Один из наиболее целесообразных путей решения этой проблемы – использование сорбентов.

В последние годы для очистки воды от радионуклидов наряду с органическими ионообменными смолами стали широко применяться природные сорбенты (глинистые минералы, цеолиты, карбонатсодержащие породы и др.), имеющих низкую себестоимость [2].

В настоящей работе исследована сорбционная способность в отношении радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs природного глинистого минерала – каолина Глуховецкого месторождения марки П-2 и голубой кембрийской глины.

Каолин - тонкодисперсная глинистая порода, представляющая собой гидратированный алюмосиликат (каолинит). Характеризуется тонким размером частиц, гидрофильностью, химической инертностью, пластинчатой структурой частиц [2, 3].

Глинистые минералы, входящие в состав синей кембрийской глины, являются слоистыми алюмосиликатами с жесткой структурной ячейкой, на поверхности которой имеются мезо- и макропоры, благодаря чему проявляется существенная сорбционная активность [2, 3].

Сорбционная способность глин в отношении ^{90}Sr и ^{137}Cs изучалась методом статической сорбции в интервале значений pH от 2 до 9.

Изучение кинетики сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr , показало, что процесс происходит быстро и термодинамическое равновесие устанавливается примерно за 3-5 часов.

Количественные характеристики взаимодействия сорбента с радионуклидами определяли по коэффициентам распределения радионуклидов (K_d , мл/г), и коэффициентам сорбции (K_s , %).

Результаты исследования показали, что сорбционная способность исследуемых глин зависит от целого ряда факторов, таких как: структура глинистого минерала, pH раствора, энергия гидратации, заряд и радиус сорбируемых ионов.

Одним из основных факторов, которые влияют на сорбционную способность глин, является pH раствора [2, 3].

Установлено, что сорбция радионуклидов минимальная при рН 2. С повышением рН она резко возрастает и максимальна в области при рН 7-9. При этом следует отметить, что сорбция ^{90}Sr при всех значениях рН значительно выше сорбции ^{137}Cs .

Такое влияние рН на сорбционную способность глинистых минералов обусловлено тем, что эти сорбенты, как и другие алюмосиликаты, являются полифункциональным слабокислотными ионитами [2, 3]. Поэтому в кислой среде в обмене на сорбенте различных катионов участвуют и конкурирующие с ними ионы водорода. Взаимодействие ионов водорода с кислородным радикалом каркаса минерала приводит к образованию гидроксильных групп и понижению заряда матрицы, что сопровождается уменьшением сорбционной способности в отношении ^{90}Sr и ^{137}Cs .

Сложный характер зависимости сорбции радионуклидов может быть объяснен изменением состояния сорбционных центров в молекулах глинистых минералов в зависимости от рН водной фазы. Особенно эта разница увеличивается с ростом рН, что свидетельствует о значительном влиянии рН на процессы сорбции различных катионов.

Сорбция катионов глинами может происходить как по механизму ионного обмена (обмен с катионами, находящимися в межпакетных пространствах монтмориллонита), так и путем образования комплексных соединений с поверхностными алюминольными и силанольными группами. В зависимости от механизма связывания катионов, как кинетика сорбции, так и ее зависимость от рН должны значительно отличаться.

Ионообменная емкость глинистых минералов зависит от природы обменного катиона, его размеров, заряда и энергии гидратации.

Во всех исследованных нами случаях сорбция двухзарядного и сильногидратированного стронция ($-\Delta H_{\text{гидр.}}^{\circ} = 1412,46$ кДж/моль) значительно выше сорбции однозарядного слабогидратированного цезия ($-\Delta H_{\text{гидр.}}^{\circ} = 251,93$ кДж/моль), что подтверждает известные данные о значительном влиянии на сорбцию радионуклидов их зарядности и энергии гидратации.

[1] Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусов А.Г. – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.

[2] Климов Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.

[3] Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – К.: Наукова думка, 1975. – 351 с.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НА КРАЕВОЙ УГОЛ СМАЧИВАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ

Придатко А.В.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»
03056, Киев, пр. Победы, 37, корп. 21, к. 504
mesha-non@rambler.ru

Изучение и создание супергидрофобных покрытий является одним из стремительно развивающихся направлений современного материаловедения. Именно такие уникальные свойства, как водонепроницаемость, устойчивость к неорганическим и органическим загрязнениям, обледенению и биообрастанию, характерные для супергидрофобных материалов [1] привлекают внимание исследователей.

Супергидрофобные поверхности характеризуются краевым углом смачивания больше 150° и гистерезисом меньше 10° . Достижение подобных параметров смачивания, как правило, обусловлено шероховатой структурой. Наличие на поверхности микро- и наноразмерных неровностей приводит к тому, что пузырьки воздуха, застревая между неровностями, попадают под каплю жидкости. В таком случае значение краевого угла смачивания будет лежать в диапазоне между величиной угла смачивания химически-идентичной плоской поверхности и углом – 180° , характерным для контакта жидкости с воздухом. Такой режим смачивания (1) был описан Касси и Бекстером [2]:

$$\cos \theta^* = -1 + f \cdot (1 + \cos \theta), \quad (1)$$

где f – доля площади взаимодействия жидкой фазы с твердой; $\cos \theta$ – угол смачивания химически-идентичной плоской поверхности.

Варьирование размеров, формы и плотности шероховатостей поверхности приводит к значительным изменениям площади контакта двух фаз и, соответственно, к изменению краевого угла смачивания. Поэтому предметом изучения исследователей являются поверхности со строго - упорядоченной текстурой. Чаще всего, топографию регулируют с помощью таких методов, как литография, плазменное травление, лазерная обработка поверхности и др. [1]. Как правило, математические модели, описывающие угол смачивания таких материалов, основаны на геометрических представлениях площади контакта жидкой фазы с выступами конкретной формы (сферические, кубические, пирамидальные, гексагональные) [3, 4]. Однако эти модели не могут быть использованы для систем, в которых невозможно достичь строго контроля шероховатости. Таким образом, актуальной задачей является прогнозирование смачивания супергидрофобных поверхностей, которые могут быть получены простыми способами: путем введения в полимерную матрицу наполнителей, направленной кристаллизацией полимера, золь-гель технологией и др.

Так, например, использование математической модели Шибичи [5] для фрактальных структур в комбинации с уравнением Касси – Бекстера (2) позволяет описать смачивание поверхностей со стохастическим распределением неровностей [6]:

$$\cos\theta^* = -1 + 1/D^*[\pi/2\sqrt{3}(1 + \cos\theta)^2], \quad (2)$$

D^* - параметр фрактального измерения, обратно пропорциональный параметру шероховатости Касси, выраженный для определенной геометрической модели (форма выступов принимается за сферическую $D^* = [(R + D)/R]^2$, где R – радиус выступа и D – расстояние между двумя ближайшими выступами).

Также поверхности с неупорядоченной структурой характеризуются нормальным Гауссовым распределением [3, 7]. В таком случае выделяют только два параметра: стандартное отклонение от высоты неровностей (вертикальная характеристика) и отклонение от расстояния между неровностями (горизонтальная характеристика).

Таким образом, использование геометрического подхода к описанию топографии позволяет адекватно оценить краевой угол смачивания на строго - текстурированных поверхностях. Модели для идеальных субстратов могут быть использованы для прогнозирования смачивания шероховатых супергидрофобных материалов со стохастическим распределением неровностей при условии правильной статистической выборки. Указанные методы предлагается использовать для оценки смачивания супергидрофобных покрытий, полученных введением наполнителей в критической концентрации.

- [1] Yan, Y.Y., Gao, N., Barthlott, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces/ Y.Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2011. - 169. – P. 80-105.
- [2] Cassie, A. B. D., Baxter, S. Wettability of porous surfaces / A. B. D. Cassie, S. Baxter/ *Trans. Faraday Soc.* – 1944. – 40. – P. 546-551.
- [3] Nosonovsky, M., Bhushan, B. Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces /M. Nosonovsky, B. Bhushan/ *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – 20. – 30 pp.
- [4] Jopp, J. et al. Wetting Behavior of Water Droplets on Hydrophobic Microtextures of Comparable Size / J. Jopp, H. Grull, R. Yerushalmi-Rozen // *Langmuir.* – 2004. – 20. – P. 10015-10019.
- [5] Shibuichi, S., et. al. Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure/ Satoshi Shibuichi, Tomohiro Onda, Naoki Satoh, and Kaoru Tsujii// *J. Phys. Chem.*-1996. – 100. – P. 19512-19517.
- [6] Campos, R., et. al. Superoleophobic Surfaces through Control of Sprayed-on Stochastic Topography/ R. Campos, A.J. Guenther, A. J. Meuler, A. Tuteja, R.E. Cohen, G.H. McKinley, T.S. Haddad, J.M. Mabry // [Электронный ресурс]:<http://web.mit.edu/nnf/publications/GHM187.pdf>
- [7] S. Herminghaus. Wetting, spreading, and adsorption on randomly rough surfaces / S. Herminghaus // *Eur. Phys. J. E.* – 2012. – 35. – P. 43

RADIOTRANSSPARENT CELSIAN AND SPODUMENE CERAMICS FOR AN AIRCRAFT

Zakharov A.V., Chefranov E.V., Prytkina M.S., Fedorenko E.Y.
National technical university «Kharkiv polytechnical institute»
eugene@chefranov.name

One of the most important part of the aircraft construction, that mostly determines aerodynamic characteristics and preciseness of targeting, is the main antenna radome. Radiotransparent dielectric materials, which left amplitude and phase of electromagnetic waves in radio frequency almost unchanged and reflects no more than 1 % of electromagnetic flux, are used in the manufacturing of antenna dome fairing.

The most important task in the design of radar dome fairing is the choice of materials that meet a number of strict requirements on the range of radio characteristics ($\text{tg } \delta = 10^{-2} \div 10^{-5}$, $\epsilon < 10$) and their stability throughout the range of operating temperatures and resistance to thermal shock, erosion resistance to the effects of dust and gases when flying at hypersonic speeds, low thermal conductivity and heat capacity, high strength and relatively low density.

Promising materials in this direction is ceramic based on celsian ($\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$) and spodumene ($\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{SiO}_2$). Thus, lithium ceramics has a favorable combination of properties for the purposes of the study namely: a low value of thermal expansion ($0 \div 0,9$) $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, a relatively high melting point 1432 °C and dielectric permittivity ($\epsilon = 8,4$). Celsian ceramics has high dielectric properties, heat resistance, and high temperature operation due to the properties of barium aluminosilicate: $\text{TCLC} = (2,1 \div 2,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; melting point of 1650 °C. This, along with the close packing of the crystal lattice of celsian imply stability of dielectric properties in a wide temperature range, which is a necessary condition of radiotransparency of material.

The development of ceramic masses was carried out taking into account the thermodynamic analysis of the likely phase formation reactions in a model oxide compositions. As a result of the forecast estimates the probability of reactions of formation of spodumene and celsian during thermal treatment of mixtures containing natural and technical raw materials. To intensify the phase formation as mineralizes used NaF, TiO_2 , B_2O_3 , MgO. For samples obtained by the method of X-ray phase analysis the degree of completion of phase formation reactions were examined and the main electrophysical characteristics were determined. The conducted research has shown the possibility of obtaining at 1350 °C radiotransparent celsian ceramics ($\text{tg } \delta = 5,5 \cdot 10^{-3}$, $\epsilon < 7,6$) and spodumene ceramics ($\text{tg } \delta = 6 \cdot 10^{-3}$, $\epsilon < 8,6$) at 1200 °C.

ДИНАМІЧНА В'ЯЗКІСТЬ РОЗВЕДЕНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД рН СЕРЕДОВИЩА

Сезоненко Т.О., Медведєвських Ю.Г.

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і
вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України
sezonenkot@mail.ru

Враховуючи, що в'язкість η полімерних розчинів має важливу практичну роль в ряді технологічних процесів, та широке застосування поліметакрилової кислоти (ПМАК) в промисловості як стабілізатора дисперсних систем, згущувача, флокулянта та ін., є доцільним дослідження динамічної в'язкості даного водорозчинного поліелектроліту.

Важливою особливістю в'язкості полімерних розчинів є її залежність від градієнта швидкості гідродинамічного потоку, яка іноді трактується як аномалія в'язкості полімерних розчинів. Відповідно до рівняння Максвелла, ефективна в'язкість полімерних розчинів повинна містити компоненту, що зумовлена силами тертя між шарами рідини, які рухаються під дією напруги зсуву з різними швидкостями, та пружну компоненту, що обумовлена властивістю рівноважної або найбільш ймовірної конформації полімерного ланцюга чинити опір деформації зсуву.

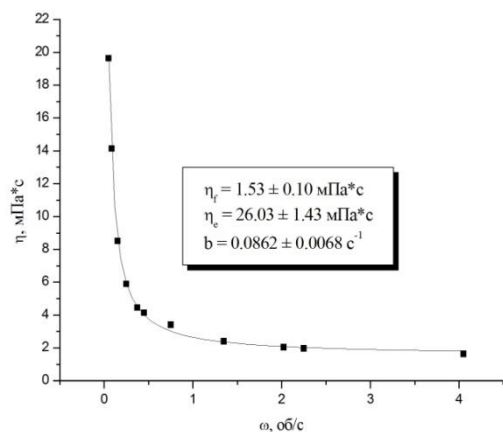
Аналіз рівняння Максвелла з точки зору динаміки деформації конформаційних об'ємів з використанням статистики блукань, що самонеперетинаються, дозволяє градієнтну залежність в'язкості розчину описати виразом:

$$\eta = \eta_f + \eta_e (1 - \exp\{-b/\omega\}) / (1 + \exp\{-b/\omega\}), \quad (1)$$

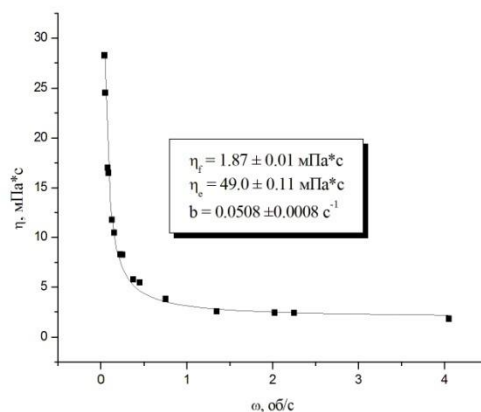
де η – вимірювана в'язкість; η_f і η_e – відповідно фрикційна та пружна компоненти в'язкості η ; b – параметр, що є мірою впливу градієнта швидкості гідродинамічного потоку пропорційного швидкості ω обертання робочого циліндра ротаційного віскозиметра на деформацію зсуву конформаційних об'ємів полімерних клубків.

Типові залежності ефективної в'язкості η розчину від кутової швидкості ω обертання робочого циліндра приведені на рис. 1. З експериментальних залежностей η (ω) розраховуються за рівнянням (1) значення фрикційної та пружної компонент в'язкості, а також коефіцієнт b (рис. 1).

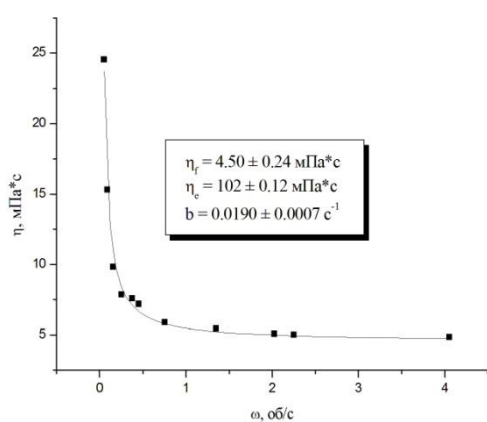
Встановлено, що зі зростанням рН розчинів ПМАК в інтервалі $1 \div 2.5$ фрикційна і пружна компоненти в'язкості збільшуються незначно. Зі збільшенням рН розчинів ПМАК в інтервалі рН $2.5 \div 7.0$ значення цих компонент стрімко зростає. При рН розчинів в інтервалі $7.0 \div 10.0$ ефективна в'язкість та обидві її компоненти залишаються практично сталими.



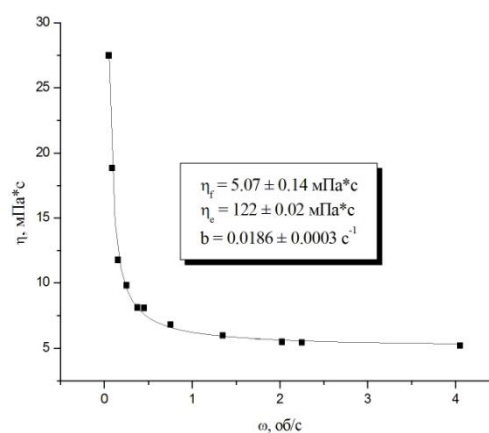
а)



б)



в)



г)

Рис. 1. Типові залежності ефективної в'язкості η розведених водних розчинів ПМАК від кутової швидкості ω обертання робочого циліндра при $M = 35\,000$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $c = 0.25 \cdot 10^5\text{ г/м}^3$ при $\text{pH} = 0.90$ (а) та $\text{pH} = 2.51$ (б), $\text{pH} = 6.00$ (в) та $\text{pH} = 7.04$ (г).

Таким чином, ефективна в'язкість розведених водних розчинів ПМАК та її фрикційна та пружна компоненти суттєво залежать від рН розчину, що вказує на значну роль електростатичних ефектів, що виникають при дисоціації ПМАК.

ЗОНДИРОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ ВОДНЫХ КАПЕЛЬ ОБРАЩЕННЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ АНИОННОГО ПАВ С ПОМОЩЬЮ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ИНДИКАТОРА БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЕГО

Софронов А.А., Водолазкая Н.А.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
sofronovaleksandr@yandex.ua

В настоящее время обращенные микроэмульсии (мэ) широко применяются в качестве микрореакторов для проведения различных химических процессов [1]. Одним из наиболее часто используемых ПАВ для приготовления обращенных мэ является анионное ПАВ – Аэрозоль ОТ (АОТ, ди-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия) [1]. Однако исследования равновесий в микрокаплях обращенных мэ наталкиваются на серьезные затруднения, обусловленные неопределенностью шкалы рН в диспергированной водной фазе. На данный момент проблема кислотности в полярном ядре обращенных мэ остается открытой для дискуссий и дальнейших исследований. Для мониторинга рН в водных каплях обращенных мэ часто используются кислотно-основные индикаторы [1].

Нами исследованы кислотно-основные равновесия бромфенолового синего (БФС, $\text{HR}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{R}^{2-}$, $\text{p}K_a^w$ равно 4,10 при ионной силе $I \rightarrow 0$) в обращенных мэ различного состава при варьировании так называемого числа гидратации, w (где $w = c(\text{H}_2\text{O})/c(\text{ПАВ})$). Изучены системы следующего состава: n -октан – АОТ – вода при $w = 20$ и 30 ; с добавлением неионного ПАВ Тритон X-100 (ТХ-100) при $w = c(\text{H}_2\text{O})/(c(\text{АОТ})+c(\text{ТХ-100})) = 30$ и 45 . Для расчетов «кажущихся» значений $\text{p}K_a^a$ БФС в этих средах [1], предполагали, что величина рН внутри обращенной мэ такая же как и водного буферного раствора (pH_w), вводимого в систему n -октан – ПАВ, $I = 0,05$ М (NaCl). При этом варьирование кислотности осуществлялось растворами HCl и ацетатными буферными растворами. Для всех изученных систем, если кислотность в диспергированной водной фазе создавалась ацетатным буферным раствором, среднее значение $\text{p}K_a^a$ БФС составляет $4,75 \pm 0,15$ и мало изменяется при варьировании pH_w . Следует отметить, что при создании значений рН с помощью растворов HCl, величины $\text{p}K_a^a$ БФС почти на две единицы ниже, чем в предыдущем случае и заметно варьируются с изменением pH_w . Так, например, для системы n -октан – АОТ – вода при $w = 20$ $\text{p}K_a^a = 2,20$ при $\text{pH}_w = 2,84$ и $\text{p}K_a^a = 2,55$ при $\text{pH}_w = 1,82$.

Далее нами была предпринята попытка смоделировать водную каплю обращенной мэ на основе АОТ посредством раствора 1,2-этандисульфоната динатрия ($\text{Et}(\text{SO}_3\text{Na})_2$) и изучить в ней кислотно-основные равновесия БФС при потенциометрическом контроле pH_w . Как известно [2], в водных каплях обращенной мэ при $w = 20$ концентрация сульфогрупп АОТ приблизительно равна 3 М. Поэтому для исследований нами использованы растворы с $c(\text{Et}(\text{SO}_3\text{Na})_2) = 1,2$ М, тогда концентрация сульфогрупп равна 2,4 М. Обнаружено, что значение рН понижается в среднем на $0,23 \pm 0,06$ ед. с

добавками соли по сравнению с водными растворами при создании кислотности среды как ацетатными буферными растворами, так и растворами HCl. Полученное значение pK_a^a БФС в этом солевом растворе составляет $3,78 \pm 0,04$. При этом отмечено, что спектры поглощения БФС в растворе 1,2-этандисульфоната при варьировании pH сильно отличаются от таковых в обращенных мЭ на основе АОТ. Таким образом, данная система не позволяет смоделировать свойства водной капли обращенной микроэмульсии.

По уравнению, предложенному в работе [3], нами был рассчитан радиус водной капли обращенной мЭ при $w = 20$, который равен 4,5 нм, тогда объём капли составляет примерно 380 нм^3 . Тогда оценка среднего числа протонов в одной капле при $pH_w = 3,5$ в растворах HCl приводит к значению 0,072. Однако является очевидным, что число протонов в капле может быть только целым, а значит распределение протонов в каплях дискретно. Таким образом, в рассматриваемом случае с использованием распределения Пуассона, можно предположить, что 93 % капель не содержат протонов от диссоциации сильной кислоты, следовательно, в них БФС может существовать только в виде депротонированной формы R^{2-} , и только 7 % капель содержат смесь двух форм HR^- и R^{2-} . В результате такого распределения суммарное светопоглощение практически совпадает с таковым для формы R^{2-} , хотя при $pH_w = 3,5$ такое поглощение неожиданно. В случае использования ацетатных буферных растворов для создания такого же значения pH_w , концентрация компонентов буферного раствора на 2-3 порядка выше. Таким образом, число капель, не содержащих компонентов буферного раствора ничтожно мало. Фиксируемое суммарное светопоглощение в данном случае такое, как для растворов, содержащих обе формы HR^- и R^{2-} БФС. На основании вышевысказанных предположений с использованием экспериментальных данных были вычислены значения $pK_a^{эфф}$ и $pH_{эфф}$ в обращенных мЭ (табл. 1). В докладе детально обсуждаются методы расчетов.

Табл. 1. Значения $pK_a^{эфф}$ БФС и уксусной кислоты в обращенных мЭ различного состава, а также $\Delta pH = pH_w - pH_{эфф}$

| Система | $pK_a^{эфф}$ (БФС) | ΔpH | $pK_a^{эфф}$ (CH_3COOH) |
|---|-----------------------|-------------|--------------------------------|
| <i>n</i> -октан – АОТ – вода, $w = 20$ | $2,56 \pm 0,07$ | 2,06 | $2,70 \pm 0,04$ |
| <i>n</i> -октан – АОТ – вода, $w = 30$ | $2,60 \pm 0,06$ | 2,20 | 2,6 |
| <i>n</i> -октан – (АОТ+ТХ-100) – вода, $w = 30$ | $2,60 \pm 0,06$ | 2,21 | $2,55 \pm 0,09$ |
| <i>n</i> -октан – (АОТ+ТХ-100) – вода, $w = 45$ | $2,57 \pm 0,05$ | 2,34 | $2,42 \pm 0,09$ |

[1] Водолазкая Н. А. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2014. – 460 с.

[2] Hasegawa M. Buffer-like action in water pool of Aerosol OT reverse micelles / M. Hasegawa // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – P. 1426–1431.

[3] Orte A. Dynamics of water-in-oil nanoemulsions revealed by fluorescence lifetime correlation spectroscopy / A. Orte, M. J. Ruedas-Rama, J. M. Paredes [et al.] // Langmuir. – 2011. – Vol. 27 – P. 12792–12799.

КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОАЛМАЗОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Ткаченко В.В., Камнева Н.Н.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
vitality-13@mail.ru

В последнее время возрастает интерес к применению нанодiamondов в различных областях науки и техники. В связи с этим необходимо более детально рассмотреть состояние этих частиц в растворах. Особенно сложными для исследования и поэтому неоднозначно охарактеризованными являются растворы детонационных нанодiamondов, первичные частицы которых являются наименьшими из всех доступных. В частности, размер таких частиц, изученных нами, составляет по данным динамического светорассеяния 2.8 ± 0.6 нм (гидрозоль получен в Институте NanoCarbon Research, Япония и передан нам профессором Э. Озавой).

Первичные частицы детонационных нанодiamondов склонны к агрегации в прочные агломераты под действием кулоновских сил. Исходный раствор первичных коллоидных частиц из нанокристаллов является кинетически стабильным, но разбавление приводит к агрегации.

Для изучения свойств коллоидных нанодiamondов использовали разбавленные растворы с массовой концентрацией $w = 0.19$ и 0.048 г/100 мл. Эти растворы характеризуются размером агломератов 31 ± 3 и 30 ± 0.3 нм соответственно.

Спектры анионных красителей в водном и коллоидном растворе нанодiamondов (измеренные против холостого раствора) представлены на рис. 1. Батохромный сдвиг свидетельствует о взаимодействии отрицательно заряженного иона красителя с поверхностью нанодiamondа, что подтверждает наличие положительного заряда на поверхности частиц.

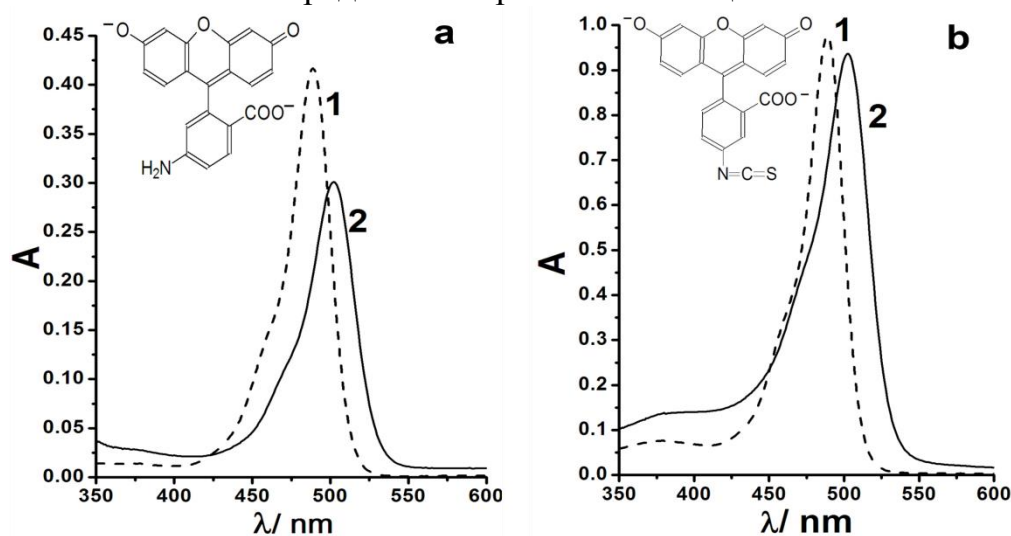


Рис. 1. Спектр 5'-аминофлуоресцеина (а) и флуоресцеина изотиоционата (б) дианиона в воде, $\lambda_{\max} = 489$ нм (1) и в растворе ND 0.048%, $\lambda_{\max} = 502$ нм (2).

Индикатор бромкрезоловый зеленый (БКЗ) был использован для определения потенциала слоя Штерна (ψ) с помощью уравнения (2).

$$\psi = 59.16(\text{p}K_a^i - \text{p}K_a^{\text{app}}), \quad (2)$$

где K_a^{app} – кажущаяся константа ионизации индикатора, которая определяется спектрофотометрически с потенциометрическим контролем pH [1], K_a^i – внутренняя константа ионизации индикатора, которая приравнена нами значению в воде. Светопоглощение основной формы может быть измерено непосредственно в коллоидном растворе ND. Значения $\text{p}K_a^{\text{app}}$ приведены в табл. 2.

Табл. 2. Значения $\text{p}K_a^{\text{app}}$ БКЗ и рассчитанные величины ψ при 25⁰С

| $w(\text{ND})$, г/100мл | $\text{p}K_a^{\text{app}}$ | ψ , мВ |
|--------------------------|----------------------------|-------------|
| 0 | 4.9 | — |
| 0.024 | 3.40 ± 0.03 | 89 |
| 0.13 | 2.82 ± 0.12 | 123 |
| 0.67 | 2.99 ± 0.09 | 113 |

Таким образом, подтверждается положительный заряд поверхности наночастиц.

Было проверено и подтверждено классическое правило Шульце–Гарди, которое прогнозирует резкое увеличение коагулирующего действия при увеличении заряда неорганических анионов в случае зелей с положительно заряженной поверхностью. Соотношение значений критических концентраций коагуляции (KKK) указаны в табл. 1.

Табл. 1. Значения KKK гидрозоль ND ($w = 0.19\%$)

| Электролит | KKK , мМ | z (аниона) | $KKK_{\text{NaCl}} : KKK$ |
|------------------------------------|------------|--------------|---------------------------|
| NaCl | 2.8 | -1 | 1 |
| Na ₂ SO ₄ | 0.17 | -2 | 16 |
| K ₃ Fe(CN) ₆ | 0.016 | -3 | 175 |
| K ₄ Fe(CN) ₆ | 0.0052 | -4 | 538 |

Теория ДЛФО предполагает для коллоидных частиц с высоко заряженной поверхностью следующую зависимость KKK от заряда противоиона:

$$KKK = \text{const} \times z^{-n}, \quad (1)$$

где $n = 6$. В нашем случае среднее значение $n = 4.4$.

[1] N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. A. Vodolazkaya, N. N. Kamneva. Acid-Base Equilibrium in Aqueous Micellar Solutions of Surfactants in Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage edited by D. Bradburn and T. Bittinger. - Nova Science Pub Inc, New York, 2013. – p.1-72.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ОБОБЩЕННОЙ СПИНОВОЙ ЛЕСТНИЦЫ-ОЖЕРЕЛЬЕ

Токарев В.В., Черановский В.О.

Харьковский национальный университет им.В.Н.Каразина

Tokarev_hnu@mail.ru

Низкоразмерные магнитные материалы представляют значительный интерес как материальная база современной наноэлектроники. К таким материалам, в частности, относится ряд квазиодномерных полимерных соединений переходных металлов, обладающих ферримагнитными свойствами [1]. Большинство таких полимерных соединений имеет элементарную ячейку, содержащую два различных типа ионов переходных металлов.

В настоящей работе проводится теоретическое моделирование нижней части энергетического спектра модели Гейзенберга на решетке типа диагональной лестницы, образованной трехцентровыми элементарными звеньями (лестницы-ожерелье). При этом, в отличие от работы [2,3], предполагается, что спины соседних узлов решетки имеют разные значения. Гамильтониан такой обобщенной спиновой модели лестница-ожерелье имеет вид

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{S}_i (J_1 \mathbf{s}_{1,i} + J_2 \mathbf{s}_{2,i} + J_3 \mathbf{s}_{1,i-1} + J_4 \mathbf{s}_{2,i-1}) - 2\mu H (\mathbf{S}_i^z + \mathbf{s}_{1,i}^z + \mathbf{s}_{2,i}^z) \right], \quad (1)$$

где $\mathbf{S}_i, \mathbf{s}_{1(2),i}$ - операторы спинов первого и второго типа, относящиеся к i -ой элементарной ячейке; J_i - параметры эффективного обменного взаимодействия магнитных ионов (для комплексов переходных металлов он обычно находится в пределах 15-100К); N - число элементарных ячеек; μ - магнетон Бора; H - напряженность внешнего магнитного поля.

Нижние энергетические уровни гамильтониана (1) в каждом подпространстве с заданным значением квантового числа $M(z$ -проекции полного спина лестницы), были получены на основе экстраполяции результатов точных расчетов методом Дэвидсона [4] для конечных решеточных кластеров а также с помощью модификации "квазиточного" метода группы перенормировки Вайта (DMRG) [5]. При $S \neq 2s$ оба подхода дали магнитное основное состояние типа спиновой волны, отвечающее макроскопическому значению полного спина лестницы $S_0 = N|2s - S|$. Эти результаты согласуются с точными теоремами для подобных спиновых систем. Численные расчеты показали безщелевой характер возбуждений с уменьшением полного спина лестницы, что также согласуется с известными точными результатами. В рамках метода локальных кластеров Клейна получен закон дисперсии для этих возбуждений. Для возбуждений с увеличением полного спина численные расчеты показали наличие энергетической щели, что должно приводить к появлению плато в полевой зависимости намагниченности лестницы при низких температурах.

Мы также провели аналогичные аналитические расчеты для специального набора параметров J_i в рамках приближения спиновых волн и

показали их хорошее согласие с нашим численным анализом. Это дает надежду на построение численного спин-волнового способа анализа энергетического спектра квазиодномерных магнетиков, которые трудно адекватно моделировать с помощью точного спектра конечных кластеров или методом DMRG.

[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] Sierra G. Diagonal ladders: A class of models for strongly coupled electron systems/ D.Sierra, M-A. Martin-Delgado, S.R.White, D.J.Scalapino, J.Dukelsky // *Phys.Rev. B* –1999– v.59, No.12.–P.7973-7989.

[3] Черановский В.О. Магнитные свойства спиновой лестницы типа “ожерелье”/ В.О.Черановский, Е.В.Езерская // *Физика низких температур*. –2008– т.34, №3. –с.287-292.

[4] Davidson E.R. The Iterative Calculation of a Few of the Lowest Eigenvalues and Corresponding Eigenvectors of Large Real-Symmetric Matrices/R.E.Davidson// *J.Comput. Phys*. –1975–v.17, No.1.–P.87-94.

[5] 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.

СТРУКТУРОУТВОРЮЮЧА ЗДАТНІСТЬ АДЕГ В КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИЦІЯХ

Федорович С.Р., Пахомова В.М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
xtkm@kpi.ua

Однією з найважливіших задач сучасного матеріалознавства є створення матеріалів із заздалегідь заданими технологічними та експлуатаційними властивостями. Тому вивчення процесів утворення різного роду дисперсних структур та їх механічних властивостей з точки зору виникнення і руйнування контактів між частинками, що адитивно складаються, в даному дисперсійному середовищі можна здійснити прямим вимірюванням їх міцності при широкому варіюванні природи твердої фази і відповідних рідких середовищ. Це дає можливість отримати відомості про мікроструктуру дисперсій за їх макроскопічними параметрами, також проаналізувати вплив на них фізико-хімічних характеристик дисперсійного середовища та природи поверхні твердої фази. Успішному проведенню роботи сприятиме вдалий вибір останньої, яка повинна характеризуватися вузьким розподілом частинок за розмірами та одноманітністю їх форми. Цим вимогам повністю відповідає аморфний діоксид кремнію - аеросил, який і було взято як дисперсну фазу досліджуваних органодисперсій.

В даний час аеросил з різними значеннями питомої поверхні та хімічною природою поверхні знаходить широке застосування як складова частина багатокомпонентних матеріалів - лаків, фарб, мастил, наповнених еластомерів і полімерів, фармацевтичних форм та ін. Раніше нами були досліджені реологічні характеристики дисперсій на основі поліметилсилоксанової рідини ПМС-400, наповненої метилаеросилом з питомою поверхнею 175 г/см^3 [1]. В даній роботі досліджуються процеси структуроутворення поліметилсилоксанової рідини ПМС-400, наповненої диетиленглікольаеросилом (АДЕГ) з тими ж значеннями питомої поверхні, що і метилаеросил.

Як відомо, на процеси структуроутворення суттєво впливає хімія поверхні аеросилу: загущуюча здатність АДЕГ вище такої для гідратованого аеросилу в органічних середовищах. При цьому дисперсіям диетиленглікольаеросилу властиве дилатантне загущення і в зв'язку з цим кремнезем знаходиться в неагрегованому стані в дисперсійному середовищі. У системах на основі метилаеросилу формування полімолекулярних адсорбційних шарів не відбувається, тому структурно-механічні властивості визначаються взаємодією частинок дисперсної фази, причому структуроутворююча здатність метилаеросилу знижена за рахунок зменшення внеску молекулярних сил в енергію когезії [2]. Що стосується дослідженого кремнійорганічного середовища, то введення АДЕГ надає системі тиксотропних властивостей (рис.).

На рисунку в логарифмічних координатах представлена залежність відносної в'язкості η/η_0 від швидкості зсуву D_r для ПМС-400 з 3, 5 і 6% ступенем наповнення АДЕГ.

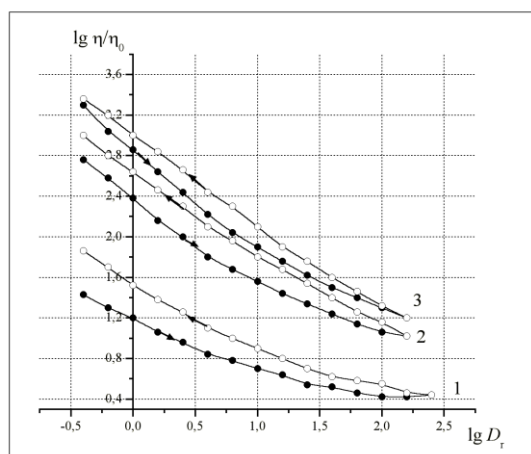


Рис. Залежність відносної в'язкості від швидкості зсуву ПМС-400, наповненого (АДЕГ): 1 – 3; 2 – 5; 3 – 6% наповнення

Як видно з рисунку, всі наповнені композиції демонструють аналогічний характер тиксотропної поведінки, тобто швидкість падіння відносної в'язкості відрізняється незначно. При цьому помітно, що ступінь тиксотропії системи з 6%-ним наповненням дещо меншується відносно системи з 5%-ним наповненням.

При знятті напруги в'язкість поступово зростає, структура рівномірно відновлюється в період зниження швидкості зсуву, що свідчить про стабільність композиції у всіх інтервалах швидкостей зсуву.

Наслідком модифікації поверхні вихідного аеросилу А-175 етиленгліколевыми групами є поліпшення диспергування і дезагрегації частинок в полімері. В результаті цього відбувається зростання деяких фізико-хімічних і, відповідно, механічних показників. Очевидно, що поверхня розподілу фаз у разі введення в композицію диетиленглікольаеросилу вище, ніж при застосуванні метилаеросила [3]. Цим можна пояснити факт зменшення кількостей наповнювача АДЕГ у порівнянні з АМ-175 при збереженні практично однакового ступеня тиксотропності.

[1] Жуковина А.В., Пахомова В.Н. Процессы тиксотропного структурообразования в наполненных кремнийорганических композициях / А.В. Жуковина, В.Н. Пахомова // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014" (ХКЧ'14), 22–24 квітня 2014 року: тези доповідей. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2014. – С. 41

[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.

[3] Паховчишин С.В. Гідрофобно-гідрофільні властивості метилкремнеземів / С.В. Паховчишин, О.К. Матковський, Г.Р. Юрченко, В.М. Огенко, А.П. Шиманський, П.О. Кузема // Доповіді НАН України. – 2001. – № 9. – С. 145.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II)

*Филатов Я.И., Мареха Б.А., Калугин О.Н.
Iaroslav_94@mail.ru*

Уникальные свойства неводных растворов электролитов, в том числе многозарядных катионов переходных металлов, а также расширение области их практического применения во многом предопределяют возрастание интереса к ним со стороны фундаментальной науки.

Отличительной чертой неводных растворов, содержащих, в частности, катионы *d*-металлов, является образование прочных сольватоккомплексов, микроскопические свойства которых предопределяют энергетику и кинетику химических и электрохимических реакций с участием катионов *d*-элементов. С этой точки зрения особый интерес представляет микроскопическая структура сольватоккомплексов и распределение зарядов в них.

В рамках систематического исследования неводных растворов несимметричных электролитов, проводимых на кафедре неорганической химии ХНУ, в настоящей работе выполнены квантово-химические расчеты сольватоккомплексов катиона Ni^{2+} с молекулами ацетонитрила (AN), метанола (MeOH), диметилсульфоксида (DMSO) и этилендиамина (En) в качестве лигандов (рис. 1).

Во всех случаях координационное число никеля (II) принималось равным 6, что является характерным для этого иона в неводных растворителях. Таким образом, состав исследованных сольватоккомплексов во всех случаях выражался формулами $[\text{NiL}_6]^{2+}$ ($\text{L} \equiv \text{AN}, \text{DMSO}, \text{MeOH}$) и $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ с учетом бидентатности этилендиамина.

Оптимизацию геометрии сольватоккомплексов проводили на разных уровнях теории: UHF/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/6-31+G(d).

Для определения эффективных зарядов на атомах сольватоккомплексов были выполнены расчеты в вакууме, а также в средах с диэлектрическими проницаемостями, равными таковым для жидких AN, MeOH и DMSO при 25 °C (36.64, 32.63 и 46.7, соответственно) в рамках модели самосогласованного реактивного поля (SCRF) с использованием онзагеровской модели диэлектрика. Во всех случаях, эффективные заряды на атомах определяли по методу Бренемана. Показано, что для всех сольватоккомплексов наблюдается заметный перенос электронной плотности на катион Ni^{2+} , особенно в случае $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{MeOH})_6]^{2+}$.

Кроме того, проведен детальный анализ распределение электронной плотности в рамках теории Бейдера «Атомы в молекулах», а также по методу NCI (noncovalent interactions). Установлено, что дополнительная стабилизация сольватоккомплекса никеля с диметилсульфоксидом обусловлена образованием внутриккомплексных водородных связей.

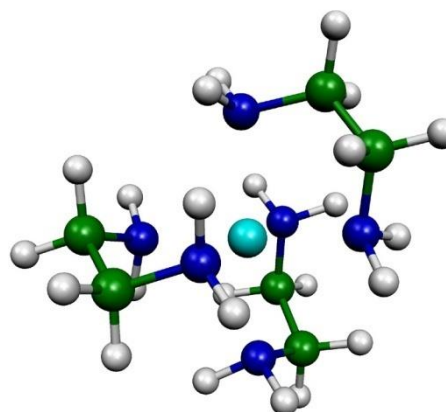
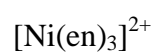
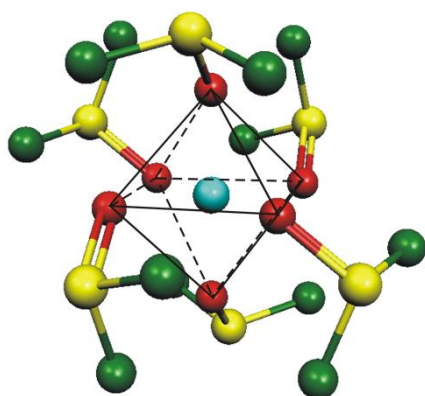
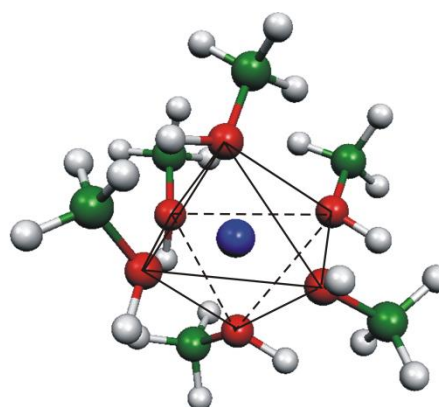
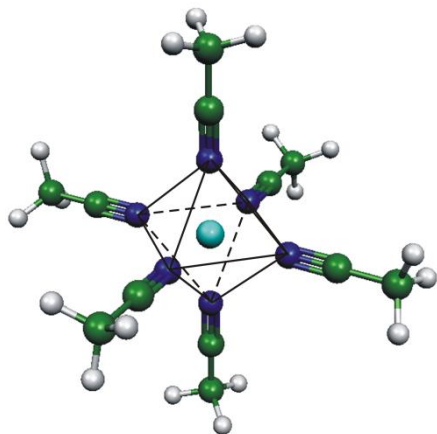


Рис. 1. Конфігурація сольватокмплексов $[\text{NiL}_6]^{2+}$ ($L \equiv \text{AN}, \text{MeOH}, \text{DMSO}$) и кмплекса $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, оптимизированных на уровне B3LYP/6-31G(d). Для кмплекса $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ на рисунке слева не показаны атомы водорода метильных групп.

ЗАСТОСУВАННЯ *N,N'*-ДИОКТАДЕЦИЛПРОДАМІНУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ КО-ПАР НА ПОВЕРХНЕВИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ МІЦЕЛ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ

Харченко А.Ю.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

buka_pana@ukr.net

Поверхневий електричний потенціал іонних міцел, ψ , можна змінювати за допомогою солюбілізації обмежено розчинних у воді спиртів [1]. Оскільки спирти використовуються як ко-ПАР в мікроемульсіях, котрі є ліофільними дисперсіями на основі ПАР та вуглеводневих розчинників, важливо знайти надійний метод контролю потенціалу. Крім цього, використовуючи значення ψ , можна визначити коефіцієнт розподілу спирту між об'ємною фазою та псевдофазою, що дозволяє перевірити результати, одержані калориметричним методом [2].

Одним з методів визначення поверхневого потенціалу міцел є індикаторний [3], який полягає у визначенні показника “увної” константи дисоціації, pK_a^a , кислотно-основного індикатора, солюбілізованого міцелами. Розрахунок ψ проводять за формулою (1):

$$\psi = \frac{2.3RT}{F} \cdot (pK_a^i - pK_a^a), \quad (1)$$

де pK_a^i – показник “внутрішньої” константи дисоціації, що відображає вплив міцел як неводного середовища на протолітичні властивості індикатора та моделюється значенням pK_a^a в міцелярних розчинах неіонних ПАР. Тому для оцінки ψ важливо обрати індикатор, для якого величина pK_a^i була б однаковою в різних міцелярних середовищах. Був запропонований новий індикатор *N,N'*-диоктадецилпродамін (ДОДР) [4], два вуглеводневі радикали якого забезпечують повне зв'язування міцелами. Крім того, тип заряду ДОДР (катіон/цвіттеріон) зумовлює близькі значення pK_a^i в різних міцелярних середовищах, незважаючи на їх диференціюючу дію. Особливістю ДОДР є відносно слабе оптичне розділення смуг поглинання граничних форм (рис. 1). Тому для розрахунку pK_a^a за формулою (2) замість відповідних значень світлопоглинання, A , використовують лінійну комбінацію величин світлопоглинання при різних довжинах хвиль: $\Delta A = A_{535} + A_{540} + A_{545} - A_{510} - A_{515} - A_{520}$ [4].

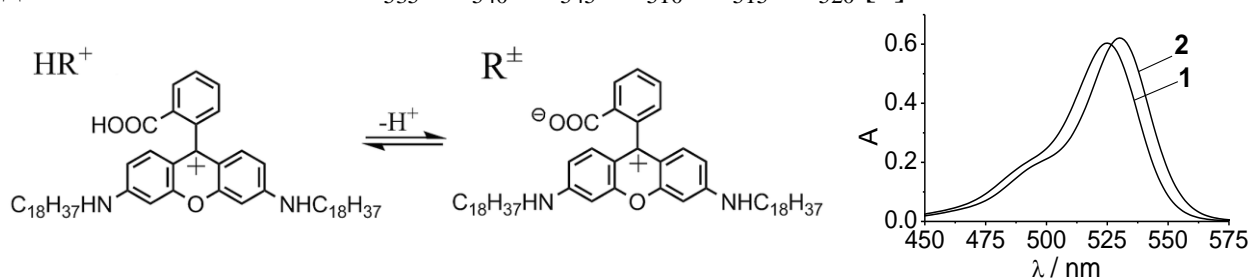


Рис. 1. Схема кислотно-основної рівноваги та спектри поглинання цвіттеріонної R^\pm (1, при pH 7.1, фосфатний буфер) та катіонної HR^+ (2, pH 2.0, HCl) форм ДОДР в розчині 0.02 М ДСН в присутності 0.80 М ко-ПАР бутанолу-1 при $I = 0.062$ М.

$$pK_a^i = pH_w + \lg \frac{A_R - A}{A - A_{HR}}, \quad (2)$$

де pH_w — кислотність об'ємної фази, A_R та A_{HR} — світлопоглинання розчинів, що містять індикатор тільки в цвіттеріонній R^\pm та катіонній HR^+ формах відповідно, A – світлопоглинання розчину з даним pH_w .

Нами встановлено, що значення pK_a^i ДОДР дорівнює 4.77 ± 0.02 в розчині 0.02 М додецилсульфату натрію (ДСН) з 0.80 М бутанолу-1 при іонній силі $I = 0.062$ М (з врахуванням дисоціації ДСН) (рис. 2).

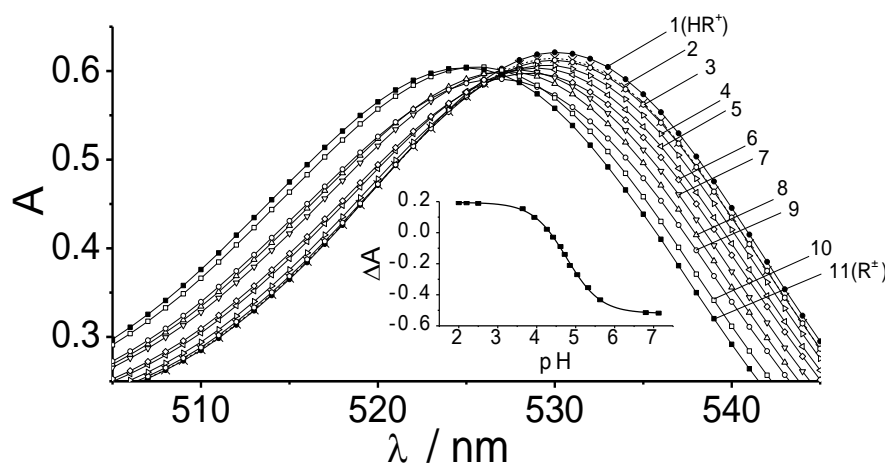


Рис. 2. Спектри поглинання розчинів ДОДР з різним співвідношенням HR^+ та R^\pm – форм: 1 – pH 2.0 (HCl), 2 – pH 3.17, 3 – pH 3.64, 4 – pH 3.94, 5 – pH 4.26, 6 – pH 4.42 (HCl), 7 – pH 4.72, 8 – pH 4.85, 9 – pH 5.04, 10 – pH 5.63, 11 – pH 7.13 (фосфатний буфер); pH створено ацетатним буфером, якщо не вказано інакше; 0.02 М ДСН, 0.80 М бутанолу-1, $I = 0.062$ М. Вставка: залежність комбінації оптичних поглинань для кожного співвідношення HR^+ / R^\pm від pH розчину.

Для розрахунку ψ за формулою (1) використано значення $pK_a^i = 4.23$ [4]. Розрахований електричний потенціал поверхні міцел ДСН в присутності бутанолу-1 складає -32 мВ. Поверхневий потенціал індивідуальних міцел ДСН нижчий і становить -58 мВ при концентрації ПАР 0.01 М та $I = 0.054$ М [4]. Ці результати свідчать, що введення ко-ПАР бутанолу-1 знижує абсолютну величину поверхневого електричного потенціалу. Це спричинено, зокрема, зменшенням густини поверхневого заряду на поверхні міцел ДСН при введенні бутанолу-1. Отже, нами показано, що ДОДР можна застосовувати для моніторингу за поверхневим потенціалом міцел при внесенні ко-ПАР.

- [1] G. V. Hartland, F. Grieser et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 83 (1987) 591.
- [2] R. De Lisi, C. Genova, V. T. Liveri, J. Colloid Interface Sci. 92 (1983) 428.
- [3] P. Mukerjee, K. Banerjee, J. Phys. Chem. 68 (1964) 3567.
- [4] N. O. Mchedlov-Petrosyan et al., J. Phys. Org. Chem. 20 (2007) 332.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ЦИРКОНИЙ- КРЕМНЕЗЕМНЫМИ НАНОСОРБЕНТАМИ

Чернюк О. О., Перлова Н. А., Панчина А. Л.

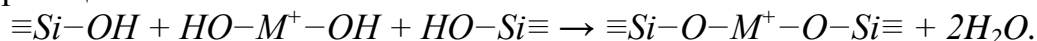
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
ok_sankach@mail.ru

Проблема извлечения соединений редких элементов, которые находятся в водоемах в различных концентрациях и фазовых состояниях, является актуальной на протяжении многих лет. Избыточная концентрация некоторых из них может оказывать негативное влияние как на человека, так и на биологическую обстановку в природном водоеме. Поэтому при сбросе воды после технологических процессов необходимо проводить извлечение из стоков загрязняющих веществ с целью рекуперации ценных компонентов и очистки воды до установленных норм.

Цель данной работы – установить некоторые физико-химические закономерности извлечения соединений редких металлов (на примере соединений Y, La, Ce(III), Nd, Sm, Ho и Er) из разбавленных водных растворов опытными образцами цирконий-кремнеземных наносорбентов, синтезированных методом битемпературного синтеза в Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины.

Объектами исследования служили растворы нитратов или хлоридов перечисленных выше металлов с концентрацией $(0,1 - 2,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Естественное рН исследуемых растворов лежало в пределах 2,5 – 4,6. В качестве сорбентов использовали опытные образцы микропористых цирконий-кремнеземных наносорбентов с удельной поверхностью 900–1000 м²/г и среднечисленным радиусом частиц 8,5 – 10 мкм. Сорбцию проводили в статическом режиме при температуре 293±2 К в течение 5 – 240 мин.

Определены оптимальные условия сорбции. Проведенные исследования показали, что соединения исследуемых металлов наиболее эффективно (на 95 – 100%) извлекаются при расходе сорбента 0,4 г/л из растворов солей металлов с рН 10 – 11,5. При этих значениях рН на отрицательно заряженной поверхности сорбентов (рН_{ИЭТ}=3,5) сорбируются катионные и нейтральные гидроксокомплексы исследуемых металлов как в результате электростатического взаимодействия, так и в связи с протеканием процесса сополомеризации по схеме:



Определена сорбционная емкость цирконий-кремнеземных наносорбентов по отношению к соединениям Y, La, Ce(III), Nd, Sm, Ho, Er (табл.). Установлено, что максимальная сорбционная емкость сорбентов наблюдается по отношению к соединениям Nd и Er, а минимальная – к соединениям Y.

На основании изучения кинетических закономерностей процесса сорбции соединений РЗЭ определено время установления сорбционного равновесия

(t_{\max}) ірассчитаны основные кинетические характеристики процесса (константа скорости внешней диффузии (K), кинетический коэффициент внутренней диффузии (B), коэффициент внутренней диффузии (D)).

Табл. Физико-химические характеристики процесса сорбции соединений редких металлов

| Сорбат | A, мг/г | t_{\max} , мин | Внешняя диффузия | | Внутренняя диффузия | | |
|----------|---------|------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------|--|
| | | | K, мин ⁻¹ | R ² | B, мин ⁻¹ | R ² | D·10 ¹³ , м ² /мин |
| Y | 12,53 | 210 | 0,035 | 0,96 | 0,011 | 0,99 | 1,116 |
| La | 27,09 | 180 | 0,016 | 0,98 | 0,012 | 0,99 | 1,217 |
| Ce (III) | 12,75 | 150 | 0,019 | 0,95 | 0,012 | 0,97 | 1,217 |
| Nd | 32,02 | 150 | 0,035 | 0,99 | 0,011 | 0,99 | 1,095 |
| Sm | 15,64 | 210 | 0,019 | 0,99 | 0,004 | 0,97 | 0,426 |
| Ho | 28,37 | 120 | 0,021 | 0,98 | 0,059 | 0,98 | 6,001 |
| Er | 31,11 | 210 | 0,023 | 0,99 | 0,013 | 0,98 | 1,319 |

Анализ полученных данных показал, что процесс протекает в смешанно-диффузионной области: при времени сорбции 5 – 30 мин преобладает внешняя диффузия, 30 – 120 мин – внутренняя диффузия соединений редких металлов в порах сорбента, а при времени контакта фаз более 120 мин процесс протекает в стационарном режиме.

В порядке уменьшения значений констант скорости внешней диффузии исследуемые соединения можно расположить в ряд:

$$\text{Nd} \approx \text{Y} > \text{Er} > \text{Ho} > \text{Sm} \approx \text{Ce} > \text{La},$$

а в порядке уменьшения коэффициентов внутренней диффузии, рассчитанных с использованием модели Бойда, Адамсона и Майерса, – в ряд:

$$\text{Ho} > \text{Er} > \text{La} \approx \text{Ce} > \text{Y} \approx \text{Nd} > \text{Sm}.$$

Полученные зависимости объясняются различной склонностью изучаемых ионов РЗЭ к гидролизу и, соответственно, различными формами нахождения сорбатов в растворах, отличающимися как по составу, так и по фазовому состоянию.

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РІДИН НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ОБЛАДНАННЯ НАФТОГАЗОВИХ СВЕРДЛОВИН

Шевченко Р.О.¹, Сахненко М.Д.², Вед М.В.²

¹Український науково дослідний інститут природних газів (УкрНДІгаз),

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
rashevchenko@ukr.net

Використання рідин глушіння на основі неорганічних солей пов'язане з необхідністю вирішення низки проблем, зумовлених їх значною корозійною агресивністю по відношенню до обладнання свердловини [1]. Даний аспект зумовлений, в першу чергу, іонним складом зазначених рідин та термобаричними умовами їх застосування.

Для встановлення швидкості корозії зразків-свідків розміром 30x15x2 мм, виготовлених зі сталі Р 110 матеріалу насосно-компресорних труб, у мінералізованих технологічних рідинах використовували гравіметричний метод. Як модельні були вибрані наступні середовища: розчин NaCl, розчин товарного бішофіту зі Східно-Полтавського родовища, блокуючі рідини БРО 1 та БРО 3.

Швидкість корозії у формі глибинного k_h , мм/рік та масового k_m , г/(см²рік) показників для різних модельних середовищ представлено на наступних гістограмах (рис. 1)

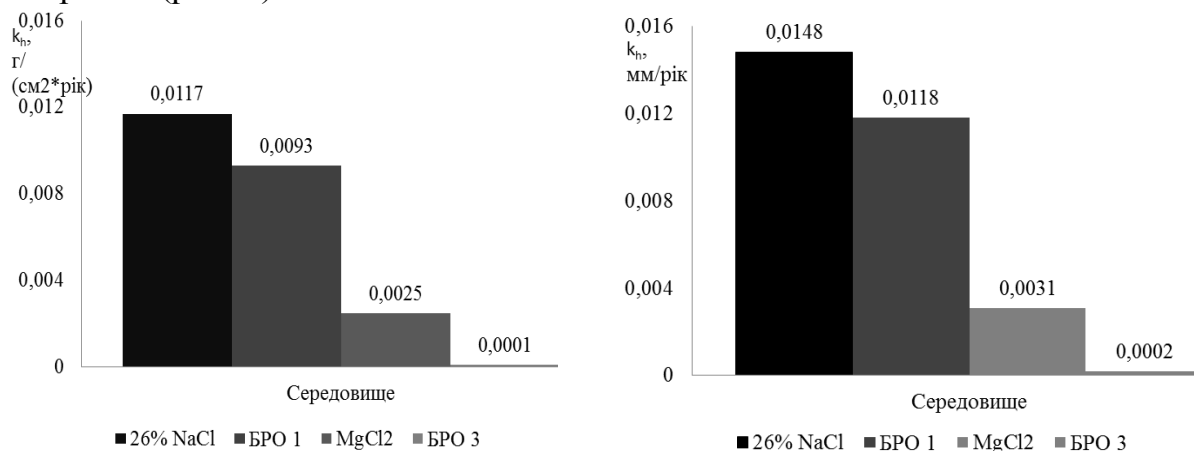


Рис 1. Глибинний та масовий показник швидкості корозії для різних модельних середовищ.

З рисунку слідує висновок про найбільш агресивну дію до сталі Р 110 середовища на основі NaCl, що пояснюється значним вмістом хлорид-іонів, які виконують роль активатора корозії через депасивацію анодної реакції. Означені обставини підтверджуються утворенням плівки значної товщини з продуктів корозії на поверхні металу. Варті уваги процеси, що протікають на поверхні сталі у середовищі блокуючої рідини БРО 1, яка являє собою розчин неорганічної солі густиною 1,3 г/см³. Досить значною є швидкість корозії і в середовищі БРО 1, але на поверхні зразка під шаром продуктів корозії знаходиться міцно зчеплена оксидна плівка чорного кольору. Тому існує

імовірність зменшення швидкості корозії впродовж значного проміжку часу за рахунок пасивації металеві поверхні [2].

Найменших корозійних руйнувань зазнав зразок-свідок, що перебував у середовищі блокуючої рідини БРО 3, яка являє собою композицію розчинених у воді неорганічних солей з питомою густиною на рівні 1,6 г/см³. Слід зазначити, що при зовнішньому огляді зразка на його поверхні не виявлено слідів як загальної, так і пітингової корозії. Таку поведінку можна пояснити компонентним та концентраційним складом зазначеної блокуючої суміші, які сприяють утворенню на металевій поверхні стабільної оксидної плівки, внаслідок чого і досягається майже повна пасивація поверхні.

[1] Токунов В.И., Саушин А.З. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 2004. – 711 с.

[2] Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П. Основи теорії корозії та захисту металів. – Харків : НТУ «ХП», 2005. – 240 с.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

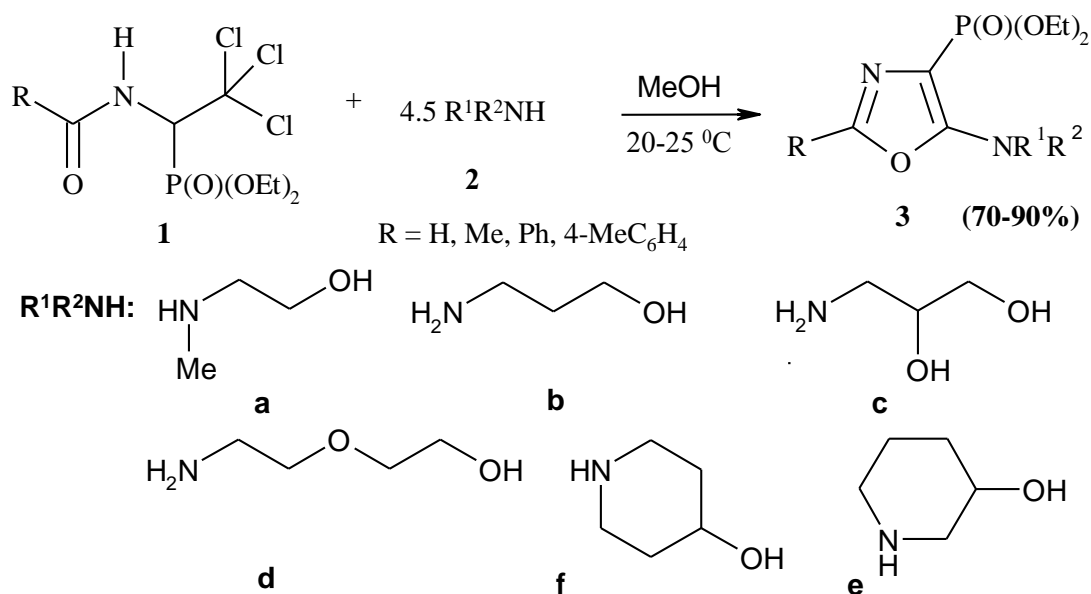
СИНТЕЗ НОВЫХ 4-ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ОКСАЗОЛА, СОДЕРЖАЩИХ В ПОЛОЖЕНИИ 5 ОСТАТКИ АМИНОСПИРТОВ

Абдурахманова Э. Р., Лукашук Е. И., Головченко А. В., Броварец В. С.

Институт биоорганической химии и нефтехимии Национальной академии наук Украины, Украина, 02660, Киев-94, ул. Мурманская, 1
esma146@mail.ru

На сегодняшний день известно большое количество синтетических биорегуляторов оксазольного ряда, которые проявляют высокую антимицробную, цитостатическую, иммуностимулирующую, нейролептическую, анальгетическую и другие виды биологической активности [1, 2]. Среди производных 5-аминооксазола, содержащих в положении 4 фосфорильную группу, также найдены соединения, имеющие разнообразную биологическую активность [3-8]. С целью поиска новых потенциальных биорегуляторов широкого спектра действия нами был разработан препаративный метод синтеза 4-фосфорилированных производных 1,3-оксазолов, модифицированных по положению 5 остатками фармакофорных аминоканолов - N-метилмоноэтаноламин, 1-аминопропанол, 1-амино-2,3-пропандиол и др.

Так, впервые исследовано взаимодействие доступных диэтиловых эфиров 1-ациламино-2,2,2-трихлорэтилфосфоновых кислот **1** с различными аминоканорами **2**. Данное превращение осуществляется в среде метанола при 20-25°C в присутствии избытка аминоканора, при этом продукты **3(a-e)** образуются с высокими выходами.



Полученные 4-фосфорилированные 1,3-оксазолы представляют собой прозрачные, густые масла (3c-e), или кристаллические вещества (3a, b). Их состав и строение согласуется с данными элементного анализа, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P и ИК спектроскопии, а также хромато-масс-спектрометрии.

- [1] Oxazoles / Ed. I. J. Turchi. New York: John Wiley, 1986. 1064 p.
- [2] Oxazoles: Synthesis, Reactions and Spectroscopy /Ed. D.C. Palmer. Hoboken: John Wiley, 2003. Pt A. P. 255.
- [3] Яковенко И.Н., Шабליкин О.В., Козаченко А.П., Броварец В.С. // ЖОрФХ. 2012. Т. 10. № 3 (39). С. 55.
- [4] Spencer J., Patel H., Amin J., et al. // Tetrahedron. 2012. Vol. 53. N 13. P. 1656.
- [5] Morwick T., Berry A., et al. // J. Med. Chem. 2006. Vol. 49. N 10. P. 2898.
- [6] Rai G. Joshi N., Jung J. et al. // J. Med. Chem. 2014. Vol. 57. N 10. P. 4035.
- [7] Chumachenko S., Shablykin O., Kondratyuk K., Pil'о S., Prokopenko V., Brovarets V., et al. // Com. Bio. Bioinform. 2014. Vol. 2. N 2. P. 25.
- [8] Яковенко И.Н., Лукашук Е.И., Кондратюк К.М., Головченко А.В., Жирнов В.В., Броварец В.С. // ЖОрФХ. 2013. Т. 11. № 3 (43). С. 43.

**ПОХІДНІ 2-([1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-С]ХІНАЗОЛІН-2-ІЛ-АЛКІЛ
(АЛКАРИЛ-, АРИЛ-))ІЗОІНДОЛ-1,3-ДІОНУ – ПЕРСПЕКТИВНИЙ КЛАС
ХІМІОТЕРАПЕВТИЧНИХ ЗАСОБІВ**

Алексєєва Н.С.

Запорізький державний медичний університет

nata_mykhaylova@mail.ru

Широкий спектр біологічної дії циклічних імідів вже багато років привертає увагу дослідників, які працюють у галузі створення нових лікарських препаратів. Так, серед зазначеної групи сполук виявлено агенти з антиноцицептивною, протизапальною, протівірусною, протимікробною та протипухлинною дією [1]. Відомо, що комбінування в одній структурі різних «фармакофорних» компонентів через «лінкерну групу» є одним з раціональних підходів сучасної медичної хімії до конструювання нових біоактивних молекул, зокрема з багатовекторною дією.

Нами показано, що імідазоліди **2**, які були генеровані *in situ* реакцією 2-(1,3-диоксоізоіндолін-2-іл)алкіл(арил, алкаріл)карбонових кислот (**1**) з N,N'-карбонілдіімідазолом при взаємодії з 4-гідразинохіназоліном формують відповідні гідразиди (**3**). При кип'ятінні останніх у середовищі льодяної оцтової кислоти протягом 3-4 годин, зазначені сполуки зазнають циклізації з утворенням відповідних 2-([1,2,4]триазоло[1,5-с]хіназолін-2-іл-алкіл(алкаріл-, арил-))ізоіндол-1,3-діонів (**4**).

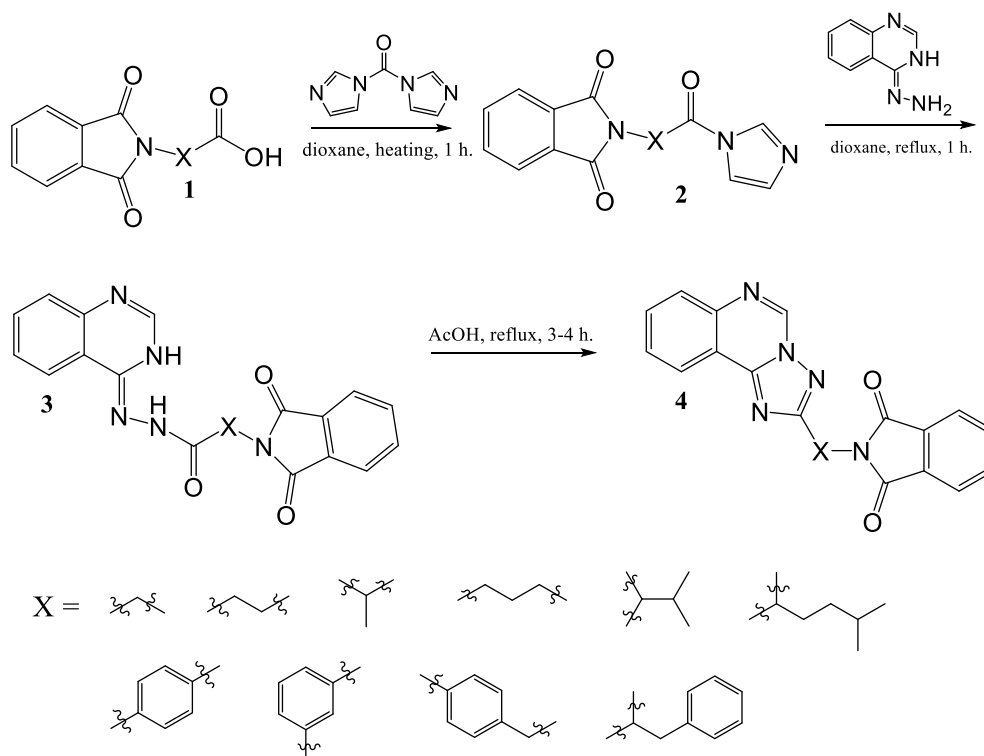


Рис. 1. Синтез 2-([1,2,4]триазоло[1,5-с]хіназолін-2-іл-алкіл(алкаріл-, арил-))ізоіндол-1,3-діонів

Будова синтезованих сполук підтверджена елементним аналізом, УФ-, ІЧ-спектроскопією, ^1H ЯМР-спектрометрією. Планується дослідження протимікробної, протигрибкової та інших видів активності даного ряду сполук.

[1] K. E. Machado. Apoptotic Events Induced by Maleimides on Human Acute Leukemia Cell Lines / K. E. Machado, K. Navakoski de Oliveira, H. M. Slobodianuk Andreossi [et al.] // Chem. Res. Toxicol. – 2013. – N26 – P. 1904–1916.

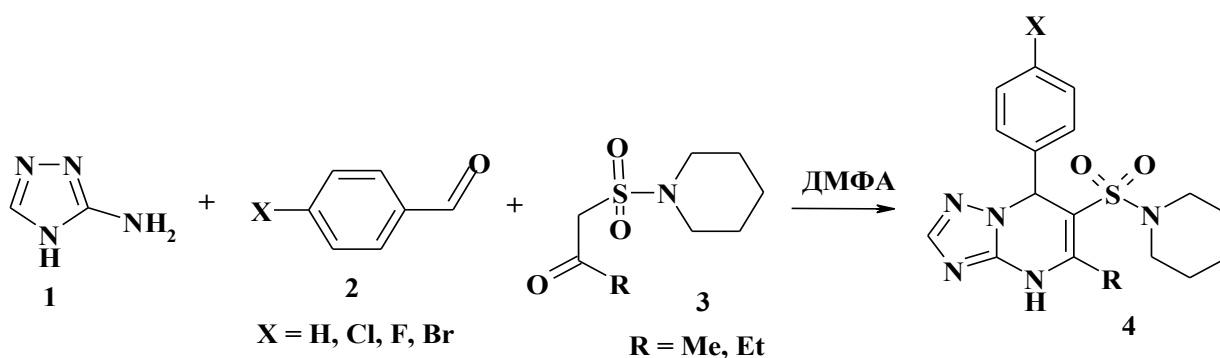
7-АРИЛ-6-ПИПЕРИДИНИЛСУЛЬФОНИЛ- 4,7-ДИГИДРО[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-а]ПИРИМИДИНЫ: СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ал-Огаули М. Д. К., Кулык О. Г., Колосов М. А., Орлов В. Д.
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
moataz_kadim@yahoo.com

Трехкомпонентная конденсация производных карбамида, альдегидов и β-дикарбонильных соединений представляет собой универсальный инструмент для создания комбинаторных библиотек соединений Биджинелли (производных 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов) и их азолазиновых аналогов.

Наше внимание привлекли малоизученные 6-сульфамидпроизводные 4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинов, которые интересны, прежде всего, с синтетической точки зрения, как объекты дальнейших исследований и химических превращений. Поскольку многие соединения, содержащие сульфамидный остаток, обладают биологической активностью и составляют хорошо известную группу фармацевтических средств (стрептоцид, сульфодимезин и т. д.), то можно ожидать проявления подобных свойств у исследуемых веществ.

В настоящей работе мы осуществили синтез 7-арил-6-пиперидинилсульфонил-4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинов **4** в условиях трехкомпонентной конденсации 3-амино-1,2,4-триазола **1**, ароматических альдегидов **2** и производных кетосульфамидов **3**.



В ходе эксперимента проанализировали строение побочных продуктов, провели оптимизацию условий реакций, что позволило поднять выходы целевых веществ до приемлемых значений.

Также мы установили, что алкилирование метилиодидом соединений типа **4** как в двухфазной среде (насыщенный водный раствор KOH–MeCN), так и в системе NaH–DMF, проходит селективно по N(4)-центру; но в системе NaH–DMF выход продуктов алкилирования существенно выше.

Строение всех полученных соединений подтверждено данными ИК-, ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

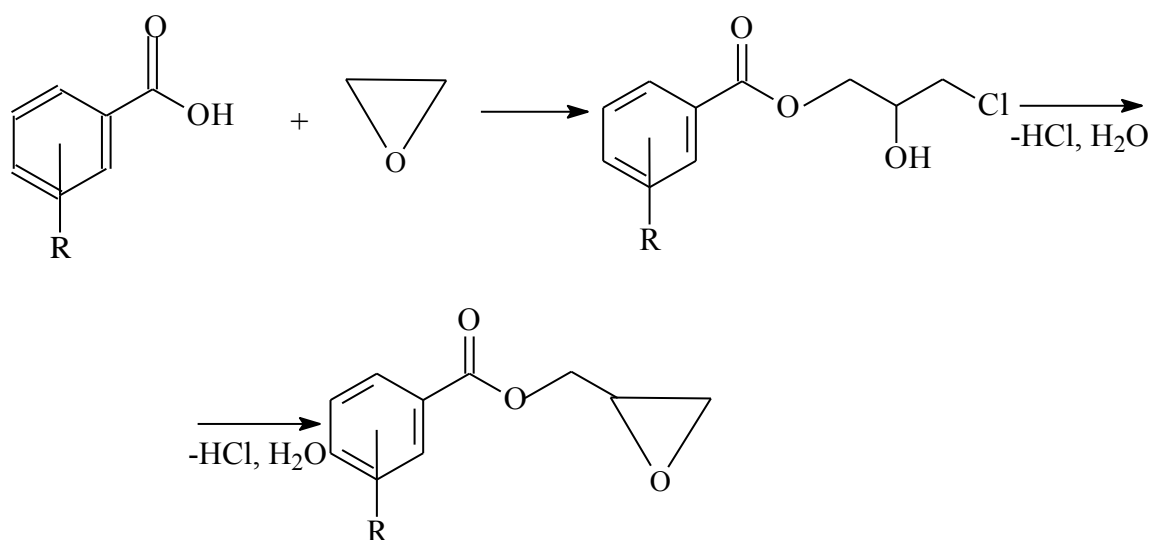
ОКСИРАНИ ЯК СИНТОНИ В СИНТЕЗІ ЕПОКСИДНИХ СПОЛУК

Бахалова Є. А., Сінельникова М. А., Швед О. М.

Донецький національний університет

bahalova.j@yandex.ua

Реакція карбонових кислот з епіхлоргідрином (ЕХГ) лежить в основі синтезу гліцидилкарбонових естерів, які є перспективними мономерами для отримання полімерних композицій з різноманітними властивостями та широким спектром використання. Для вирішення завдань стратегічного планування синтезу гліцидилкарбонових естерів певної структури першочерговим завданням є дослідження поведінки карбонових кислот в реакціях ацидолізу епіхлоргідрину:



Метою даної роботи є вивчення реакційної здатності бензойних кислот в реакції з епіхлоргідрином в присутності каталізаторів основної природи.

В якості об'єктів дослідження обрані бензойні кислоти (замісник - 2-нітро-, 3-нітро-, 2-метил, 3-метил- та Н-), каталізатором є триетиламін. Дослідження проведені при 60°C у надлишку ЕХГ, що є і розчинником, і субстратом одночасно. Контроль за ходом процесу здійснено рН-потенціометричним кислотно-основним титруванням.

Проведені дослідження дозволили встановити кінетичний закон реакції (нульовий порядок реакції за бензойними кислотами та перший порядок реакції за триетиламіном). Некаталітична реакція здійснюється на 3-4 порядки повільніше, ніж каталітична. Доведено, що триетиламін ефективно каталізує реакцію ЕХГ з бензойними кислотами. Порівняння реакційної здатності бензойних кислот, як з електронодонорними, так і електроноакцепторними замісниками показує, що природа замісника практично не впливає на хімічну поведінку кислот в реакції розкриття оксиранового циклу ЕХГ в присутності триетиламіну, що дозволяє кількісно підібрати умови синтезу відповідних гліцидилових естерів: температура, концентрація розчину, час проведення реакції. Використання епіхлоргідрину, як біфункціонального синтону дозволяє ефективно провести двохстадійний синтез гліцидилових естерів.

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА N-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНО-4-(3',4'-ДИГИДРОКСИФЕНИЛ)ТИАЗОЛОВ

Богомазова В.О., Сигаева А.К., Одарюк В.В., Шендрюк А.Н.

Донецкий национальный университет

v.odariuk@donnu.edu.ua

Тиазольный цикл входит в состав биологически активных веществ, в том числе антибиотиков пенициллинового ряда, сульфаниламидных препаратов (сульфатиазола, нитазола), витамина В₁ – коэнзима декарбоксилаз и транскетолаз. Ранее было показано, что производные 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазола проявляют высокие антирадикальных свойства, а также обладают антибактериальной активностью [1].

Цель настоящей работы состояла в исследовании антиоксидантных свойств N-замещенных 2-амино-4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазолов, (см. рис.)

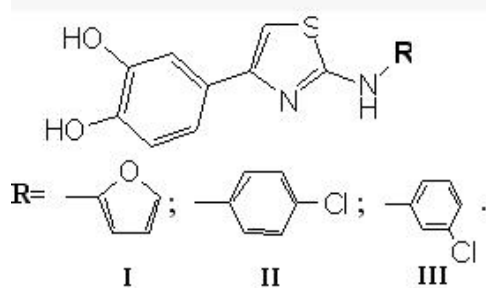


Рис. Исследованные субстраты

В задачи исследования входило определение антиоксидантной активности (АОА) соединений в реакции Fe²⁺-инициированного окисления полиоксиэтиленсорбитанмоноолеата (Твин-80). Данное соединение является модельным для изучения процессов, происходящих с липидами плазмы крови в ходе их перекисного окисления [2]. Ингибирующее действие тиазолов оценивали на основании уменьшения накопления продуктов окисления Твин-80, которые образуют окрашенный комплекс с 2-тиобарбитуровой кислотой, по сравнению с неингибированным окислением. Найдено, что изученные соединения эффективно препятствуют окислению Твин-80 (таблица) и по эффективности АОА приближаются к аналогу витамина Е – Тролоксу.

Таблица 1. АОА и кинетические параметры автоокисления N-замещенных 2-амино-4-(3,4-дигидроксифенил)тиазолов

| № п/п | АОА, % | Параметры автоокисления | |
|---------|--------|-----------------------------|---------------------|
| | | порядок реакции по веществу | k_{ox} моль/(л·с) |
| I | 43±6 | 0.8±0.2 | 0.9 |
| II | 79±1 | 0.78±0.15 | 0.9 |
| III | 80±2 | 0.7±0.1 | 0.6 |
| Тролокс | 79±8 | -- | -- |

Вторая задача заключалась в изучении процессов автоокисления представленных тиазолов в водно-щелочных средах. Выяснение кинетических

закономерностей автоокисления (табл.) является необходимым для учета непродуктивного расходования ингибиторов, которое приводит к снижению антиоксидантного действия. Окисление представленных АО обусловлено окислением 1,2-дигидроксибензольным фрагментом молекул.

Таким образом, N-замещенные 2-амино-4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазолы являются новыми эффективными ингибиторами окисления. На основании полученных данных предложен механизм их антиоксидантного действия.

[1] Синтез, антирадикальная и антибактериальная активность производных 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазола / В.В. Одарюк, Н.И. Бураков, Л.В. Каниболоцкая и др. // Хим.фарм.журн. – 2015. – Т. 49, № 2. – С. 26-28.

[2] Кинетика поглощения кислорода и хемилюминесценции при окислении липидов в присутствии ионов Fe^{2+} / И.А. Опейда, А.Н. Шендрик, И.О. Качурин и др.// Кинетика и катализ. – 1994. – Т.35, №1. – С. 38-44.

СИНТЕЗ ГЕКСАГІДРОАКРИДИН-1,8-ДІОНІВ З АРИЛФУРАНОВИМИ ЗАМІСНИКАМИ

Вахула А.Р.¹, Горак Ю.І.¹, Кінжибало В.В.², Литвин Р.З.¹, Обушак М.Д.².

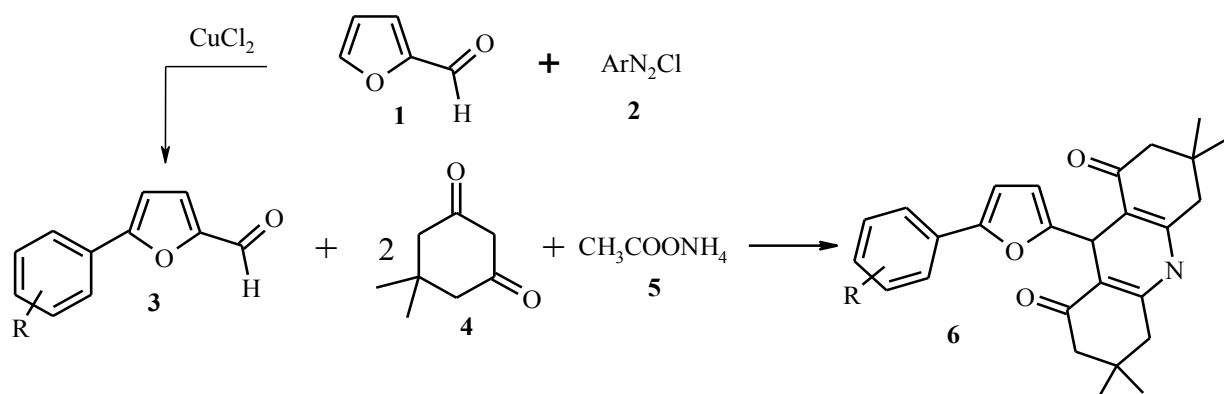
¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
E-mail: andij.vakhula@gmail.com

²Faculty of Chemistry, University of
Wrocław, 14 Joliot-Curie St, 50-383 Wrocław, Poland

Мультикомпонентні реакції відіграють важливу роль у розвитку комбінаторної хімії. Однією з таких є реакція Ганча, в якій трикомпонентною циклізацією одержують заміщені дигідропіридини(піридини). Ці сполуки зазвичай є перспективними для вивчення їхньої біологічної активності, чому сприяють і можливості варіювання компонентів реакції. Зокрема, застосування 1,3-циклогександіону чи димедону дає змогу конструювати акридиновий скелет. Є відомості про те, що подібна реакція відбувається в умовах мікрохвильового випромінювання [1].

Ми досліджували можливість одержання гексагідроакридин-1,8-діонів з арилфурановими фрагментами, використовуючи як реагенти 5-арил-2-фуранкарбальдегіди **3**. Ці альдегіди отримували арилюванням фурфуролу **1** арендіазоній хлоридами **2** в умовах реакції Меєрвейна. Ми з'ясували, що 5-арилфурфуроли реагують з двома еквівалентами димедону **4** та ацетатом амонію **5** при кип'ятінні реагентів у розчиннику більше 20 год з утворенням сполук **6**.

Будову однієї з одержаних сполук – 3,3,6,6-тетраметил-9-[5-(4-бромфеніл-2-фурил)]-3,4,6,7,9,10-гексагідроакридин-1,8(2Н,5Н)-діону – підтвердили даними рентгеноструктурного аналізу.



R = 4-Br, 3-NO₂, 3-CF₃-4-Cl, 4-NO₂, 2-Br-4-CH₃, 2,4-Cl₂, 2,5-Cl₂, 2-Cl-4NO₂, 4-COOEt.

[1] Singh S.K. Eco-Friendly and Facile One-Pot Multicomponent Synthesis of Acridinediones in Water under Microwave / S.K. Singh, K.N. Singh // J. Het. Chem. – 2010. – Vol. 48. – P.69–73.

КІНЕТИЧНИЙ КОМПЕНСАЦІЙНИЙ ЕФЕКТ РЕАКЦІЙ АЦИЛЮВАННЯ СПИРТІВ

Гладій А.І., Полюжин І.П., Ятчишин Й.Й., Цюпко Ф.І., Ларук М.М.
Національний університет “Львівська політехніка”
gladiiandrii@gmail.com

Кінетичний компенсаційний ефект (ККЕ) полягає в тому, що значення енергій активацій (E) та приекспонентних множників (A) у рівнянні Арреніуса для ряду однотипних реакцій змінюються симбатно і це математично виражається лінійною залежністю $\ln(A) = a + b \cdot E$. Константи швидкості в певній серії однотипних реакцій є близькими між собою, оскільки зміна величин констант швидкостей при зміні енергії активації E частково компенсується відповідними змінами величини A . Однотипними вважають реакції, які відрізняються будовою одного з реагентів або умовами проведення, наприклад каталізатор, середовище тощо [1]. В даній роботі зроблена спроба узагальнення на деяких прикладах кінетичного компенсаційного ефекту для різних способів ацилювання спиртів. Спирти можна ацилювати кислотами, а також ангідридами та хлорангідридами кислот. Як приклад ККЕ для ацилювання спиртів кислотами були взяті дані з робіт [2,3] для каталітичного ацилювання спиртів C_4 та C_5 ацетатною кислотою, де розмірність констант $[л^2/(моль^2 \cdot с)]$. Для демонстрації ККЕ при ацилюванні ангідридами кислот [4] були взяті наші дані каталітичного та некаталітичного ацилювання малеїновим та фталевим ангідридами 2-гідроксиетилметакрилату і гідроксигексапропіленоксиакрилату. Проблема створення нових карбоксилвмісних мономерів для синтезу мультифункціональних полікарбоксилатів зумовлює актуальність дослідження реакції ацилювання гідроксиполіоксиалкілен(мет)акрилатів ангідридами дикарбонових кислот. В монографії [5] на стор. 51 приведено графічне співвідношення для ККЕ у випадку ацилювання алілового спирту аліфатичними хлорангідридами кислот, дані якого були оцифровані нами з допомогою комп'ютерної програми GetData Graph Digitizer [6], а також виконано перехід від десяткових логарифмів до натуральних для розмірності константи $[л/(моль \cdot с)]$ та для енергії активації від $[ккал/моль]$ до $[кДж/моль]$ і виключено з кореляції дані для хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК). На рисунку представлено співвідношення ККЕ для всіх розглянутих прикладів, з якого відразу видно, що нахили прямих для ацилювання оцтовою кислотою, малеїновим і фталевим ангідридами і ацилхлоридами є близькими між собою і знаходяться в межах від 0,28 до 0,37. В таблиці наведені отримані параметри співвідношення ККЕ та оцінена кореляція за величинами R^2 , яка є високою (0,97-0,98) для оцтової кислоти та ангідридів дикарбонових кислот і задовільною (біля 0,85) для аліфатичних хлорангідридів кислот. За величиною відтинку відсутня закономірність розташування ацилюючих агентів в порядку зростання активності, однак відстані між отриманими прямими ККЕ за величиною $\ln(A)$ є приблизно однаковими і складають біля 6 одиниць.

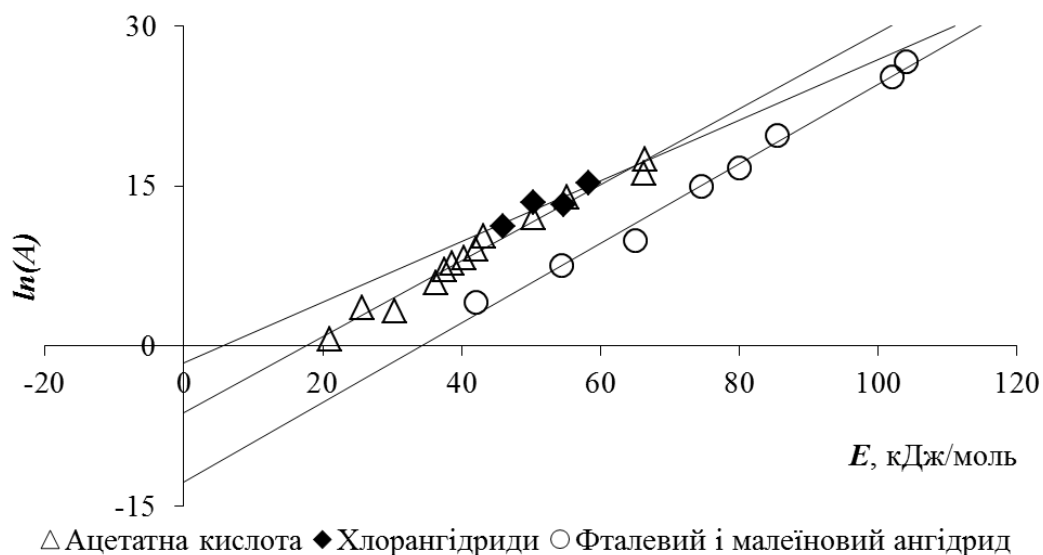


Рис. Співвідношення ККЕ для ацилювання спиртів ацетатною кислотою [2,3], малеїновим та фталевим ангідридами [4], хлорангідридами [5] стор. 51.

Табл. Параметри залежності $\ln(A) = a + b \cdot E$

| Ацилюючий агент | <i>a</i> | <i>b</i> | R ² |
|----------------------------------|----------|----------|----------------|
| Ацетатна кислота | -6,3077 | 0,3571 | 0,9793 |
| Малеїновий та фталевий ангідриди | -12,719 | 0,373 | 0,9895 |
| Хлорангідриди без ХМАК | -1,6271 | 0,2847 | 0,8579 |

[1] Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций: Пер. с англ. – Москва: «Мир», 1985. – 264 с.

[2] Дзіняк М.Б., Мельник С.Р., Старчеський В.Л. Кінетичні закономірності естерифікації оцтової кислоти спиртами C₄-C₅ у присутності солей перфтор(4-метил-3,6-діокса-октан)-сульфонатної кислоти. - Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2012.- № 726. - С.169-171.

[3] Мельник С.Р., Мельник Ю.Р., Дзіняк М.Б. Кінетика естерифікації оцтової кислоти н-аміловим спиртом у присутності солей цинку. - Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (АРСТОС): матеріали Міжнародної наукової конференції. – 6-8 листопада 2012 року, м.Львів. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – 86 с. – С.38.

[4] Гладій А.І., Цюпко Ф.І., Ятчишин Й.Й., Ларук М.М. Синтез (мет)акрилових мономерів для водорозчинних полікарбонатів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». В-во: Львівська політехніка, 2013- 476 с.- С.360-363.

[5] Барановська О.Є. Закономірності синтезу естерів і етерів. – Львів: НВФ «Українські технології», 2007. – 298 с.

[6] <http://www.getdata-graph-digitizer.com/ru/download.php>

ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ ХОЛЕСТЕРОЛВМІСНІ КОПОЛІМЕРИ ДЛЯ СОЛЮБІЛІЗАЦІЇ ЛІПОФІЛЬНИХ РЕЧОВИН

Демчук З.І., Савка М.З., Будішевська О.Г., Воронов С.А.
 Національний університет «Львівська політехніка»
zorjana_d@ukr.net

Останнім часом актуальною є проблема створення різних систем доставки лікарських та інших біологічно-активних речовин для забезпечення їх адресної доставки до патологічних клітин. Одним з напрямів є використання полімерів, які у водному середовищі формують міцели, міцелярні агрегати, наносфери різної морфології, наночастинки з функціональними групами різної природи, що забезпечують солюбілізацію та фізичне або ковалентне зв'язування носіїв з лікарськими ліпофільними речовинами. При цьому такі системи-носії в результаті іммобілізації водонерозчинних або малорозчинних у воді ліпофільних речовин (ЛР) капсулюють їх і тим самим захищають від дії середовища.

Одним з напрямів створення таких полімерних носіїв – синтез амфіфільних холестеролвмісних кополімерів [1].

Метою роботи є синтез поверхнево-активних (ПА) холестеролвмісних кополімерів полі(холестерилмалеїнат-ко-малеїнова кислота-ко-етилтриоксіетиленметакрилатів) (ХолМК-МК-ПЕМА) з різним вмістом фрагменту холестерилу, дослідження їх колоїдно-хімічних властивостей та здатності солюбілізувати у водних середовищах ліпофільні речовини (ЛР).

Поверхнево-активні кополімери ХолМК-МК-ПЕМА одержували взаємодією альтернатного кополімеру полі(малеїновий ангідрид-ко-етилтриоксіетиленметакрилат) (МА-ПЕМА) з холестеролом (Хол) через ацилування Хол ланками малеїнового ангідриду (МА) у складі МА-ПЕМА та з наступним гідролізом синтезованого кополімеру полі(холестерилмалеїнат-ко-малеїновий ангідрид-ко-етилтриоксіетиленметакрилату) (ХолМК-МА-ПЕМА) у присутності NaOH. В результаті утворюється натрієва сіль кополімеру ХолМК-МК-ПЕМА (рис. 1).

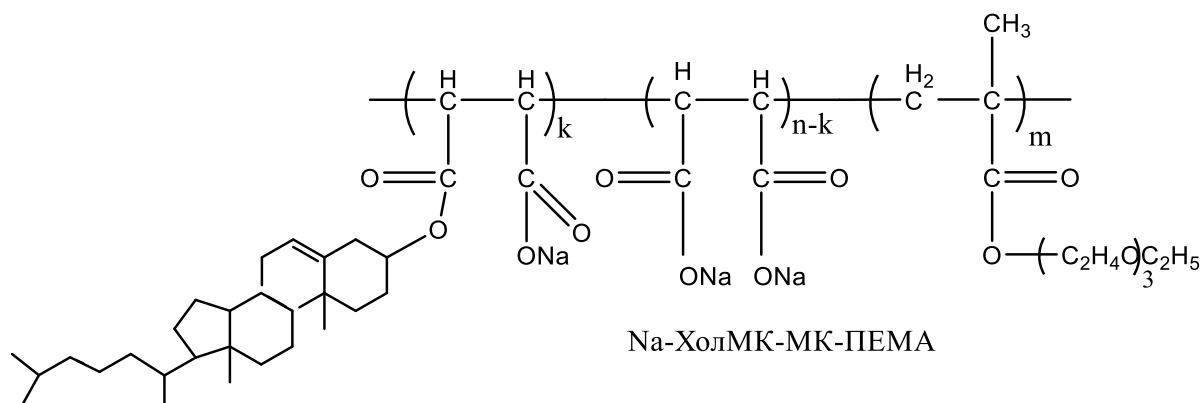


Рис. 1. Натрієва сіль амфіфільного кополімеру ХолМК-МК-ПЕМА

Вміст фрагменту ХолМК у кополімері ХолМК-МК-ПЕМА варіювали на стадії синтезу у межах 4,6% мольн÷46,0% мольн. Показано, що одержані ХолМК-МК-ПЕМА є поверхнево-активними і знижують поверхневий натяг водних колоїдних розчинів при рН 7,0 до 64,8÷66,1 10^{-3} н/м.

Особливістю ПА кополімерів ХолМК-МК-ПЕМА є те, що вони містять як ліпофільні фрагменти – залишки Хол, а як гідрофільні - фрагменти з карбоксильними групами, які можуть іонізуватись. При утворенні полімерних міцел іонізовані фрагменти електростатично їх стабілізують при рН $\geq 7,0$. Гідрофільним фрагментом також являється триоксіетиленовий залишок у складі ланки ХолМК.

Встановлено, що $ККМ_{\sigma}$, визначене за ізотермою поверхневого натягу, побудованою методом відриву кільця при рН 7,0 для ХолМК-МК-ПЕМА з різним вмістом ланки ХолМК знаходиться в межах 0,0011÷0,0016 %.

Присутність іонізованих карбоксильних груп у ПА кополімері дозволило дослідити утворення полімерних міцел кондуктометричним методом при рН $\geq 7,0$. Визначено, що значення $ККМ_{\kappa}$, встановлені кондуктометричним методом і $ККМ_{\sigma}$, які відповідають точці зламу на ізотермах поверхневого натягу, відрізняються більше, ніж на порядок. Так, експериментально знайдені для ХолМК-МК-ПЕМА із вмістом ланок: ХолМК - 23 %, МК – 23%, ПЕМА - 54% мол при рН 7,0 $ККМ_{\sigma}$ дорівнює $1,5 \cdot 10^{-3}$ %, а $ККМ_{\kappa}$ – $2,3 \cdot 10^{-4}$ %.

Разом з тим показано, що при рН $\geq 7,0$ сольобілізація водонерозчинного ліпофільного барвника судану (г/г копол) у воді суттєво збільшується при концентраціях ХолМК-МК-ПЕМА, значення яких менші за $ККМ_{\sigma}$, але близькі до $ККМ_{\kappa}$. При цьому сольобілізація судану (г/г копол) стрімко зростає при наближенні концентрації ПА кополімеру до нуля. Очевидно, що при концентраціях, менших за $ККМ_{\kappa}$ (рН $\geq 7,0$) макромолекули ХолМК-МК-ПЕМА утворюють полімерні міцели, здатні сольобілізувати судан [2]. При цьому начення $ККМ_{\kappa}$ відповідає самоорганізованому формуванню міцелярних структур з полімерних міцел ХолМК-МК-ПЕМА, які при збільшення концентрації ХолМК-МК-ПЕМА формують адсорбційний шар на межі поділу водний колоїдний розчин-повітря протягом певного часу. Процес повного насичення адсорбційного шару завершується при $ККМ_{\sigma}$. Встановлено, що сольобілізація судану у самоорганізованих міцелярних агрегатах при концентраціях ХолМК-МК-ПЕМА, більших за $ККМ_{\kappa}$ зменшується унаслідок ущільнення цих агрегатів і погіршення дифузії судану у ліпофільні ділянки, які утворюють фрагменти Хол

[1] Song Y., Tian Q., Huang Z., Fan D., She Z., Liu X., Cheng X., Yu B., Deng Y. Self-assembled micelles of novel amphiphilic copolymer cholesterol-coupled F68 containing cabazitaxel as a drug delivery system // International Journal of Nanomedicine. – 2014.- 9, №1.- P.2307-2317.

[2] С.А. Воронов, С.М. Варваренко Пероксидовмісні макромолекули на межі розділу фаз. Монографія – Львів: «Львівська політехніка».- 2011. – 333 с.

ВПЛИВ БУДОВИ БЛОКОВАНИХ ІЗОЦІАНАТІВ НА ДИНАМІКУ ПАРАМАГНІТНОГО ЗОНДА У ПОЛІГЛЮКАНУРЕТАНАХ НА ЇХ ОСНОВІ

Діденко К.С.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, Київ-160, Україна
didenko.katherina@gmail.com

Створення полімерних матеріалів на основі полісахаридів і латентних реагентів екологічно безпечними методами, зокрема, без участі органічних розчинників, є перспективним напрямком полімерної хімії. Використання блокованих ізоціанатів для зшивання полісахаридів дозволяє розширити сферу застосування функціональних матеріалів на їх основі та обмежити вплив активного середовища на перебіг цільової реакції.

При модифікуванні полісахаридів блокованими ізоціанатами важливим є дослідження впливу будови і функціональності латентного реагенту на властивості поліглюкануретанів (ПГУ) на їх основі.

Для модифікування конжакглюкоманану (КГМ) синтезовано ряд латентних ізоціанатів блокованих ϵ -капролактамом, у присутності комплексу ацетилацетонат нікелю – ϵ -капролактаму: моноізоціанат – о-толілізоціанат (о-ТІЦ), діізоціанати – толуїлендіізоціанат (ТДІ), дифенілметандіізоціанат (ДФМДІ) і поліізоціанат (ПІЦ) [1]. Температури термічної дисоціації для о-ТІЦ, ТДІ, ДФМДІ та ПІЦ 100-110, 115-120, 125-130 та 125-130°C, відповідно.

ПГУ різного складу на основі КГМ та блокованих ізоціанатів одержували взаємодією ОН-груп полісахариду та NCO-груп ізоціанату, які утворюються за температури термічної дисоціації блокованого ізоціанату. Реакцію проводили у твердій фазі протягом 30 хв за температури 150°C.

Дослідження впливу будови блокованих ізоціанатів на динамічні характеристики лінійного та сітчастих ПГУ, а також на проникність вказаних ПГУ для дифузії низькомолекулярних сполук проводили методом нітроксильного парамагнітного зонда (ПМЗ). Нітроксильний парамагнітний зонд ТЕМПО вводили у порошкоподібні зразки ПГУ дифузійною з насиченої пари ПМЗ.

Як видно з одержаних даних, будова ізоціанату може суттєво впливати як на динамічні характеристики ПГУ, так і на розпушеність модифікованої системи (табл.). Найбільша рухливість макроланцюгів спостерігається для лінійного ПГУ на основі блокованого моноізоціанату. У зшитих системах, як і варто було очікувати, відбувається зростання загальмованості обертальної дифузії ПМЗ. На проникність матриці ПГУ для низькомолекулярного ПМЗ може впливати ряд факторів. Зокрема, частка аморфної складової у ПГУ, поруватість системи та її гетерогенність.

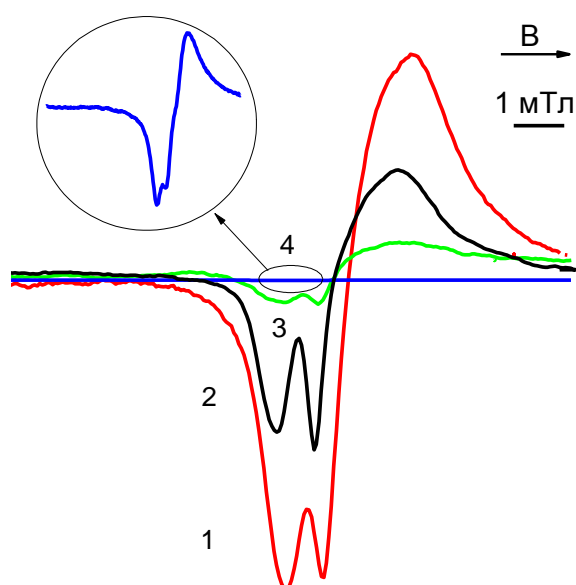


Рис. ЕПР спектр ТЕМПО в ПГУ: 1 – ПГУ (ТДІ), 2 – ПГУ (ПЩ), 3 – ПГУ (ДФМДІ), 4 – ПГУ (о-ТЩ).

Так, для кристалічного (згідно рентгенодифракційних даних) ПГУ(о-ТЩ) дифузія ТЕМПО в матрицю є найменшою, а для аморфних ПГУ (ПЩ) та ПГУ (ТДІ) можна очікувати значно більшої розпушеності системи у порівнянні з ПГУ (ДФМДІ).

Табл. Характеристики обертальної дифузії ТЕМПО у ПГУ на основі різних блокованих ізоціанатів

| Система | $\tau \times 10^{-10}$ с | $I, \text{в.о}$ |
|-------------|--------------------------|---------------------|
| ПГУ (ПЩ) | 86 | 1 |
| ПГУ (ТДІ) | 142 | 1,1 |
| ПГУ (ДФМДІ) | 47 | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| ПГУ (о-ТЩ) | 6 | $1,2 \cdot 10^{-3}$ |

[1] Патент України № 80118 на корисну модель МПК С08G 18/06 С08В 15/00 Блоковані ізоціанати як зшивачі сахаридів-сорбентів. Козак. Н.В., Діденко К.С. 13.05.2013. – 6 с.

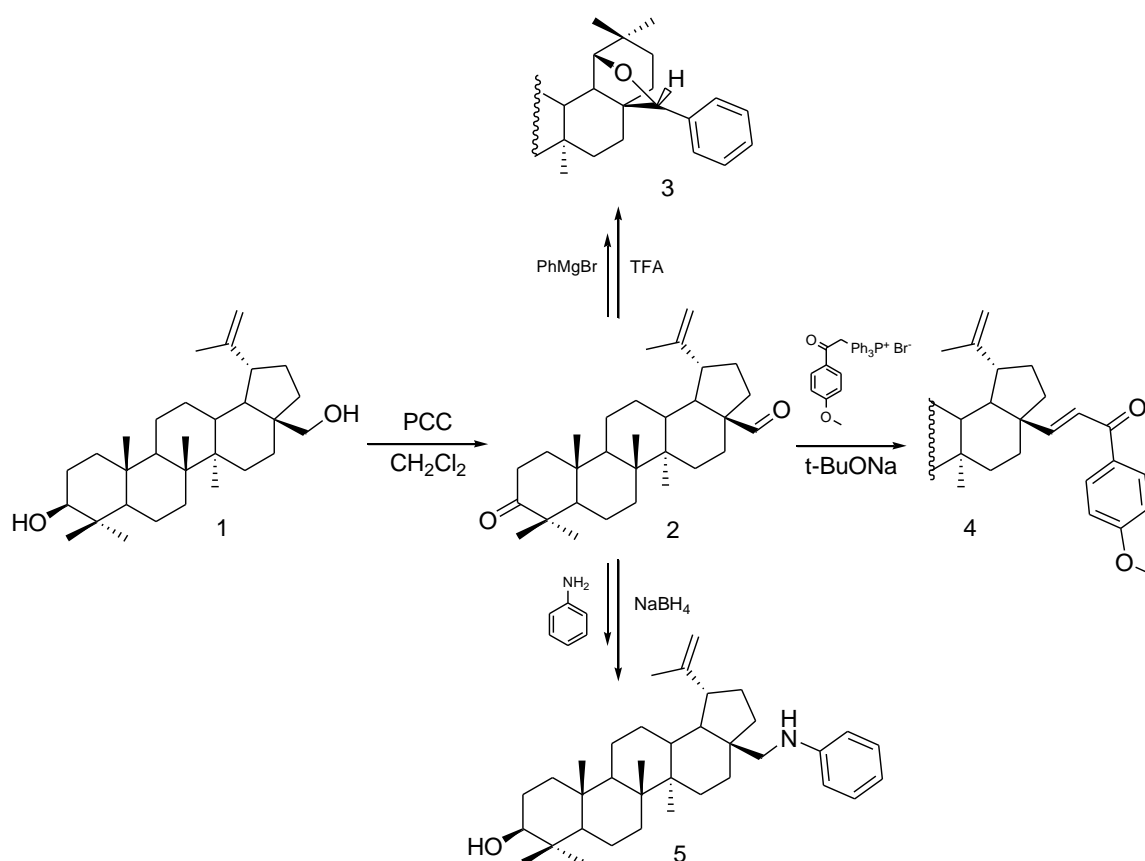
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТУЛОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Ерёміна А.М.¹, Семененко А.Н.²

¹ Харьковський національний університет імені В. Н. Каразіна,
Харьков, пл. Свободы, 4

² ГНУ «НТК Інститут монокристаллов» НАН України,
Харьков, пр. Ленина, 60
alexandra.yeromina@gmail.com

Бетулоновий альдегід (**2**) – одно из наименее изученных соединений среди тритерпеноидов лупанового ряда из-за его труднодоступности. Не смотря на это, он представляет определенный интерес как хиральная молекулярная платформа для получения разнообразных практически значимых продуктов. Наличие в структуре (**2**) кето-, альдегидной групп и изопропенильного фрагментов открывает широкие возможности для её химической модификации. Нами разработан метод синтеза альдегида (**2**), обеспечивающий высокий выход и изучена реакционная способность его альдегидной группы. Показано, что в условиях реакции Гриньяра и последующей обработки TFA из альдегида (**2**) образуется аллобетулон (**3**), с реагентом Виттига получен непредельный кетон (**4**), а восстановительное аминирование соединения (**2**) приводит ко вторичному амину (**5**). Строение соединений (**2-5**) доказано с помощью ЯМР ¹H спектров. Исследована способность синтезированных соединений индуцировать холистерическую надмолекулярную структуру в нематическом растворителе 4-пентил-4'-цианобифенил.



НОВЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА: 1,6-ДИАМИНО-2-ИМИНОПИРИМИДИН-4(3H)-ОН

Звягин Е. Н.^{1,2}, Сараев В. Е.², Шликина С. В.^{1,2}, Чебанов В. А.^{1,2}

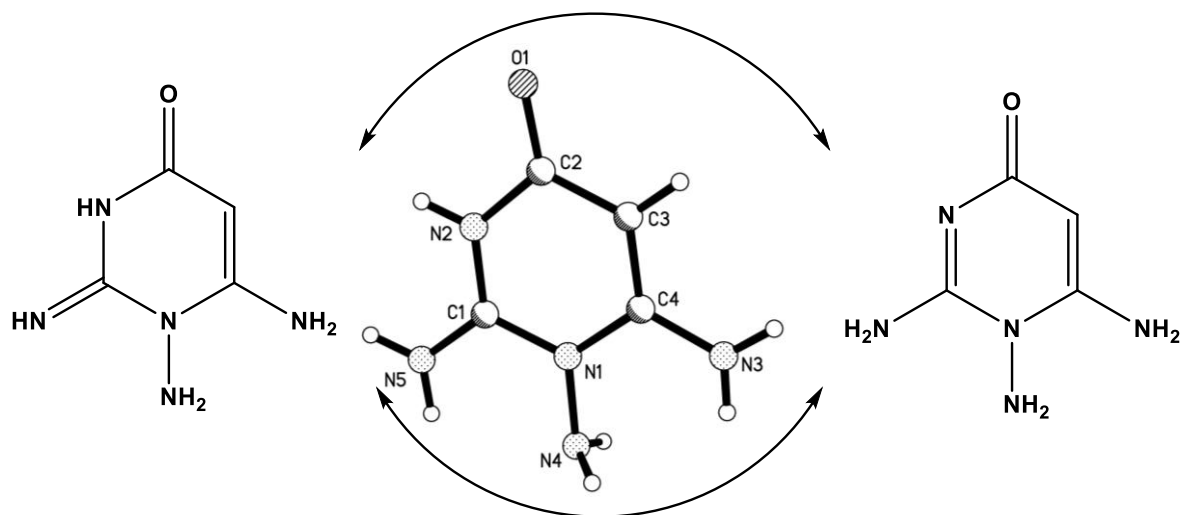
¹Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

²НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

izviagin@gmail.com

Неослабевающий на протяжении многих десятилетий интерес к химии азотсодержащих гетероциклов заставляет химиков-синтетиков искать всё новые и новые пути для создания их химического разнообразия. Учитывая, что соединения пиримидинового ряда входят в состав живых организмов и выполняют исключительную роль – передачу генетической информации, особый интерес представляют молекулы, родственные тимину, урацилу и цитозину.

Взаимодействием соли амингуанидина и эфира циануксусной кислоты нами был получен ранее не описанный представитель полифункциональных урацилов – 1,6-диамино-2-иминопиримидин-4(3H)-он, строение которого доказано комплексом методов, включая РСА.



Наличие двух амино- и одной иминогруппы (а в одной из возможных таутомерных форм – трех аминогрупп), а также карбонильной группы и потенциально подвижного атома водорода открывает широкие перспективы для модификации данной молекулы, в связи с чем нами изучено ее химическое поведение в реакциях алкилирования, ацилирования, циклоконденсаций и других типов взаимодействия.

ЦИКЛИЗАЦИЯ ТИОМОЧЕВИН РЯДА 4-АРИЛ(ГЕТАРИЛ)СПИНАЦЕАМИНОВ

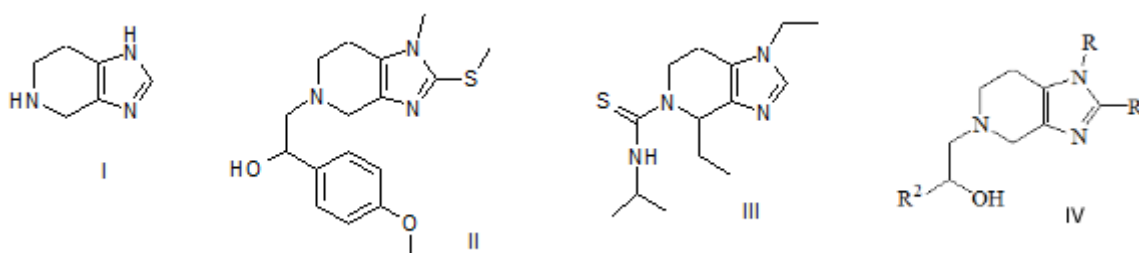
Калинский А.М.¹, Ломов Д.А.², Абрамянц М.Г.², Швед О.М.¹

¹Донецкий национальный университет

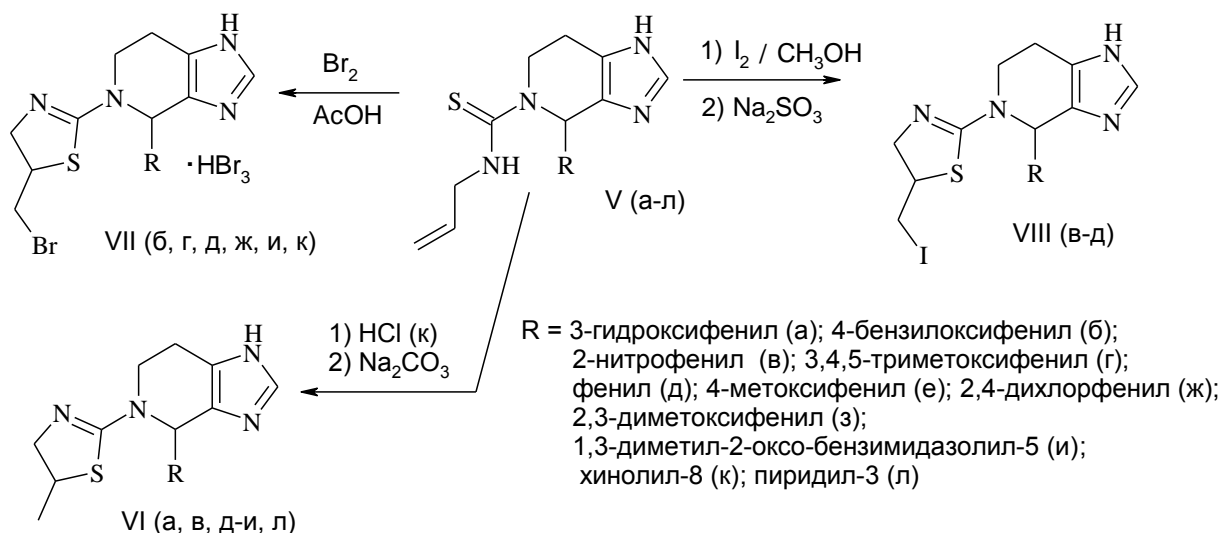
²Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко Национальной академии наук Украины

Vergilius_publius_maro@ukr.net

Спинацеамин, или 4,5,6,7-тетрагидроимидазо[4,5-с]пиридин (I), является биогенным амином. Обнаружено, что производные I – IV обладают разнообразной биологической активностью.



С целью дальнейшего поиска веществ с потенциальной биологической активностью среди производных спинацеамина, нами осуществлена галогенциклизация *N*-аллилтиомочевин 4-арил(гетарил)спинацеаминов Va-л, синтезированных по ранее разработанному методу [1], посредством действия на них растворами брома или йода при комнатной температуре [2, 3].



Механизм галогенциклизации заключается в присоединении молекулы галогена по месту двойной связи аллильного фрагмента. Последующая циклизация образующегося производного дигалогентиомочевины приводит к 4-галогенметил-4,5-дигидро-1,3-тиазолам [4].

Строение синтезированных соединений было доказано данными ЯМР ^1H спектроскопии.

[1] Асташкина Н.В., Абрамянц М.Г., Матвеева Д.И., Смоляр Н.Н. *Хим.-фарм. ж.* **2014**, 48(2), 21.

[2] Сливка Н.Ю., Геваза Ю.И., Станинець В.І., Корольчук С.І. *Укр. хим. журн.* **2010**, 76 (8), 102.

[3] Мизрах Л.И., Полонская Л.Ю., Гвоздецкий А.Н., Васильев А.М., Иванова Т.М., Лисина Н.И. *Хим.-фарм. ж.* **1987**, 21(3), 322.

[4] Геваза Ю.И., Станинець В.И. *Журнал орг. та фарм. хімії.* **2010**, 8(4), 2.

ПОШУК НОВИХ СПОЛУК З АНТИВІРУСНОЮ АКТИВНІСТЮ СЕРЕД ПОХІДНИХ МОНОАЗАКРАУН-ЕТЕРІВ

Карнаухова Ю.О.², Луцюк А.Ф.¹, Басок С.С.¹

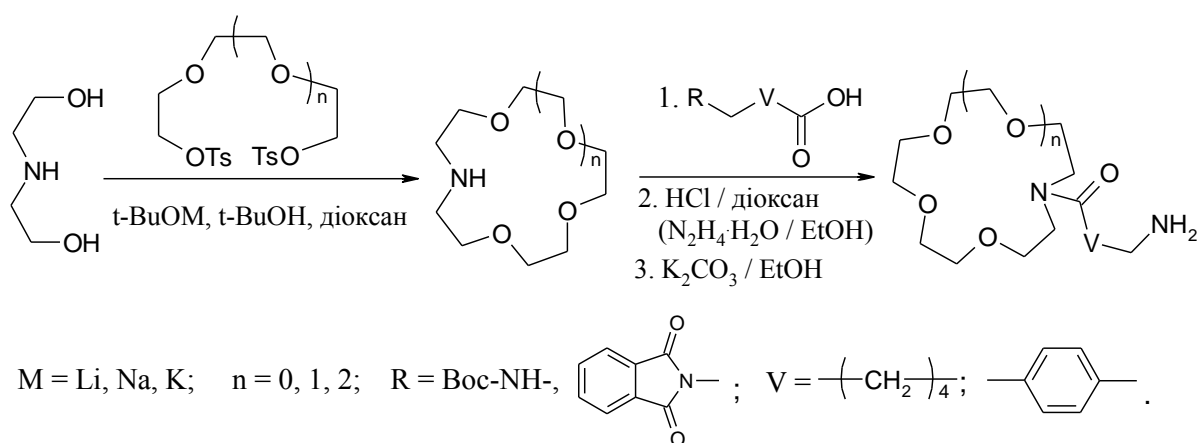
¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, 65080, Одеса, Україна

²Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, хімічний
факультет, вул. Єлісаветинська, 14, 65082, Одеса, Україна
karnauchovay@mail.ru

Однією із найбільш цікавих властивостей краун-етерівв біологічному відношенні є здатність змінювати проникливість біологічних мембран для іонів металів і деяких органічних молекул (амінів та амінокислот). Механізм такої дії краун-етерів полягає в модифікації властивостей біомембран або виборчому транспорту іонів та молекул. [1] У цьому аспекті особливий інтерес являють азакраун-етери з фармакофорними групами, так як дія «традиційних» біологічно активних сполук, які входять в ці групи, може бути значно посилена в результаті полегшення їх транспорту через гематоенцефалічні бар'єри.[2]

Зокрема, можна передбачити, що введення в азакраун-етери ϵ -амінокапронової та 4-амінометилбензойних кислот, які, як відомо малорозчинні та погано проникають крізь біологічні мембрани, призведе до поліпшення проникнення, в результаті чого можна очікувати посилення антивірусної активності отриманих сполук.

У зв'язку з цим нами синтезовані моноазакраун-етери вивчена їх взаємодія з наведеними амінокислотами. Синтез моноазакраун-етерів здійснювали алкілуванням діетаноламінудитозилатамиполіетиленгліколів в присутності алкоголятів літію, натрію або калію в суміші трет-бутанолу з діоксаном при температурі (60 ± 1) °С.



Виявлено, що проведення синтезу при цій температурі, а також очистка цільових сполук за допомогою солеутворення дозволяє підвищити вихід чистого продукту з 20 % в прототипі [3] до 55–62 %. Ацилуванням отриманих моноазакраун-етерівN-фталойл-, трет-бутилоксикарбонілпохідними ϵ -амінокапронової та 4-амінометилбензойної кислот за допомогою

хлорангідридного, карбодіімідного методів та карбодіімідного із застосуванням N-гідроксибензотриазолу синтезовані проміжні сполуки, вилучення захисних груп в яких призвело до бажаних сполук з вільною аміногрупою.

Порівняння методів ацилування монозакраун-етерів показало, що найкращим методом є карбодіімідний із застосуванням N-гідроксибензотриазолу, при якому досягається максимальних вихід цільових сполук (95 – 97 %) та найвища ступінь їх чистоти.

Індивідуальність синтезованих сполук контролювалась методом ТШХ, очистка здійснювалась за допомогою колоночної хроматографії на силікагелі, структура підтверджена методами ПМР-, ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії БША.

Оцінка потенційної антивірусної активності цільових синтезованих сполук до вірусів грипу (штами H1N1, H3N2, H5N3) була здійснена за допомогою програми PASS і показала перспективність пошуку активних сполук в даному ряду.

[1] А.В. Богатский, Е.И.Назаров, Н.Я.Головенко // ЖВХО. – 1985. – Т.30, №5. – С. 593 – 599.

[2] Т.Л. Карасева, С.С. Басок, Н.Г. Лукьяненко. // Укр.хим.журн. – 1999. – Т.65, № 10. – С. 104-111.

[3] Н.Маеда, Y.Nakatsuji, М.Оkahara // J.Chem.Soc. Chem. Commun. – 1981. № 10. – P. 471–472.

ДОМІНО-РЕАКЦІЇ ЗА УЧАСТЮ АРИЛГЛЮКСАЛІВ, АЦЕТИЛАЦЕТОНУ ТА СЕЧОВИН

Кіреєва В.В., Колос Н.М., Чечіна Н.В.

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
Україна, Харків, 61002, пл. Свободи, 4
dangerly@rambler.ru, nata-cn@mail.ru

Відомо, що β -дикарбонільні сполуки, альдегіди та азотовмісні 1,3-бінуклеофіли легко вступають в реакцію Біджинеллі, утворюючи похідні 3,4-дигідропіримідину. В той же час дослідження подібної реакції за умови зміни арилальдегіду на гідрат арилглюксалу практично не проводилися. Нами вивчено трикомпонентні конденсації, які реалізуються як доміно-реакції, за участю гідратів арилглюксалів, ацетилацетону та сечовин у різних умовах. Продуктами взаємодії виявилися як відповідні 3,4-дигідропіримідин-2-они **6a-d**, так і 1,3-дигідроімідазолін-2-они (тіони) **7a-g**. Утворення останніх є логічним в реакціях з N-метил-і N,N'-диметилсечовинами, а також спостерігалось при взаємодії з тіосечовиною. У випадку сечовини **3a** з реакційної суміші були виділені, як правило, похідні дигідропіримідину **6**. Однак при використанні арилглюксалів **2b, f**, які вміщують сильні акцепторні групи, одержано виключно відповідні дигідроімідазолін-2-они, що узгоджується з запропонованим нижче механізмом. В ряді випадків проміжні сполуки типу **4, 5** були виділені і охарактеризовані.

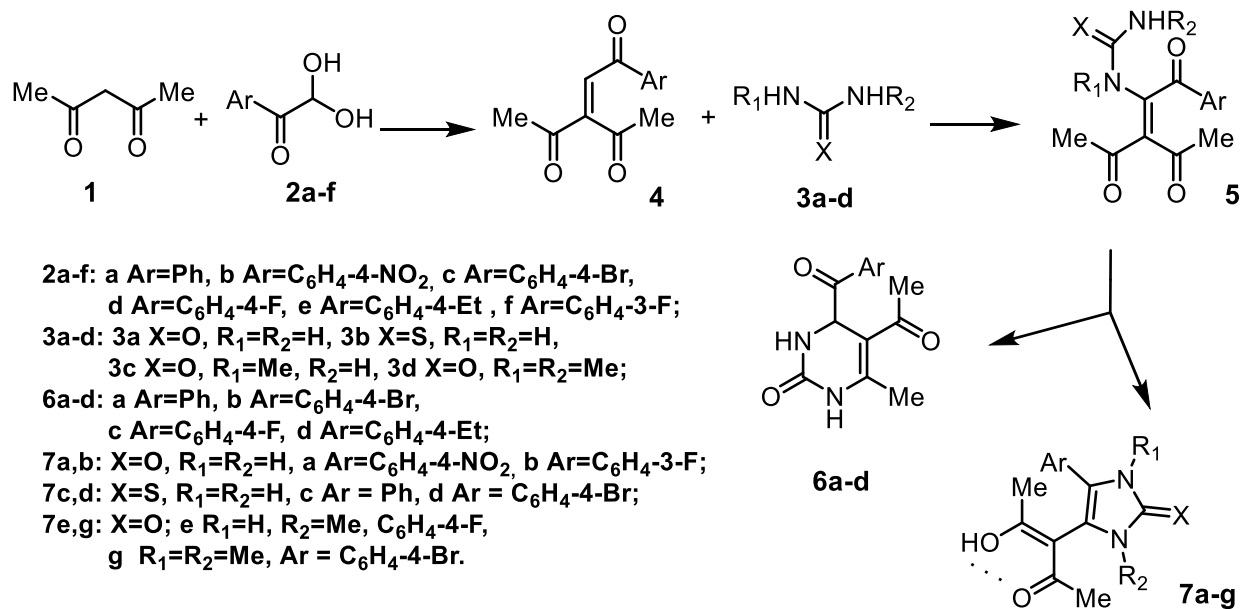


Схема 1: Загальна схема синтезу дигідропіримідин-2-онів та імідазолін-2-онів.

Будова синтезованих продуктів типу **4-7** доведена даними спектрів ЯМР¹H та мас-спектрів.

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АМИНОПИРАЗОЛОВ С ЭФИРАМИ ПИРОВИНОГРАДНЫХ КИСЛОТ

Козырев А. В.¹, Сахно Я. И.², Зубатюк Р. И.², Чебанов В. А.^{1,2}

¹Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

²НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

antonkozyryev@gmail.com

Линейные и многокомпонентные реакции с участием пировиноградных кислот давно привлекают внимание химиков, что связано с разнообразием различных продуктов таких взаимодействий, в том числе азотосодержащих гетероциклов. [1-4]. Изучение данных реакций интересно с точки зрения синтетической органической химии, а потенциальная биологическая активность образующихся гетероциклов делает их привлекательными с точки зрения прикладной химии.

Целью данной работы было сравнение реакционной способности 4-замещенных 5-аминопиразолов с эфирами пировиноградных кислот как в линейных, так и в многокомпонентных взаимодействиях, а также установление строения полученных соединений.

Нами обнаружено, что кипячение в уксусной кислоте 3-арил-4-алкилпиразолов **1** с эфирами арилиденпировиноградных кислот **2**, либо с их синтетическими предшественниками (эфирами пировиноградных кислот **7** и ароматическими альдегидами **6**) приводит к формированию эфиров 6-гидрокси-2,7-дифенилпиразоло[1,5-а]пиримидин-5-карбоновых кислот **5** (Схема 1). Использование ультразвуковой активации в случае двухкомпонентного взаимодействия позволяет получить 6-гидрокси-дигидропиразолопиримидины **4**, в большинстве случаев в смеси с гетероароматическими продуктами **5**. Соединения **4** переходят в гетероциклы **5** при кипячении в уксусной кислоте.

Введение нитрильного заместителя в четвертое положение пиразола **1** позволяет получить дигидропиразолопиримидины **3** (продукты линейного взаимодействия) и эфиры 7-((1Н-пиразол-3-ил)амино)-4,5,6,7-тетрагидропиразоло[1,5-а]пиримидин-7-карбоновых кислот **8** (продукты многокомпонентной реакции) (Схема 1).

Идентификация полученных соединений осуществлялась на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии, ЯМР ¹H и ¹³C, двумерной ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

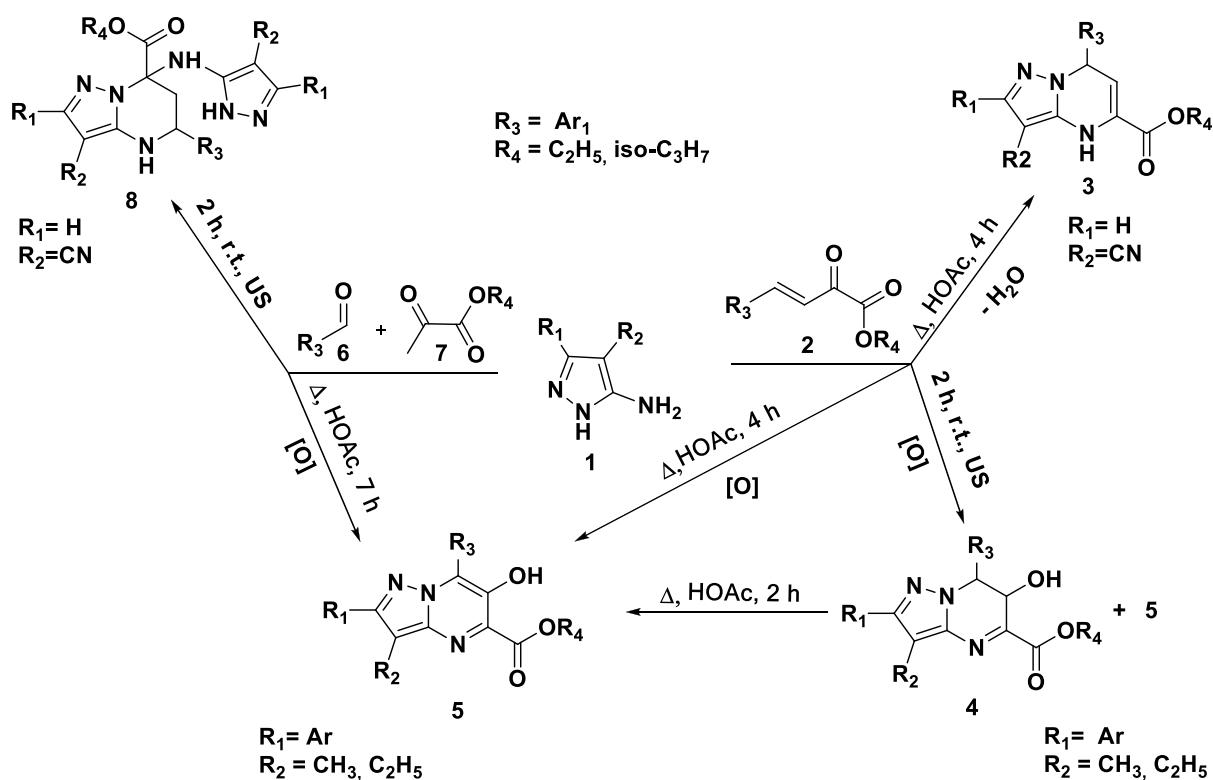


Схема 1

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

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

[3] V. A. Chebanov, Y. I. Sakhno, S. M. Desenko // *Ultrason. Sonochem*. – 2012. – Vol. 19. – P. 707–709.

[4] M. V. Murlykina, Y. I. Sakhno, S. M. Desenko [et al.] // *Tetrahedron*. – 2013. – Vol. 69. – P. 9261–9269.

6-(ХЛОРО-(ДИХЛОРО-, ТРИХЛОРО-)МЕТИЛ)-3-R-6,7-ДИГІДРО-2H-[1,2,4]ТРИАЗИНО[2,3-C]ХІНАЗОЛІН-2-ОНИ: СИНТЕЗ ТА МОЖЛИВОСТІ ХІМІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ

Коломоєць О.С.

Запорізький державний медичний університет
alexandrakolomoets@mail.ru

Відомо, що в останні десятиріччя дослідження спрямовані на створення нових фармакотерапевтичних засобів є рушійною силою, яка обумовлює розвиток органічної хімії. Однією з форм розвитку зазначеної науки, яка була обумовлена потребами медичної хімії є широке впровадження підходів комбінаторного синтезу. В свою чергу вдала реалізація даного методу формування масивних бібліотек однотипних сполук передбачає використання ефективних «скаффолдів», які здебільшого містять фармакофорні фрагменти та функціональні групи з високою реакційною здатністю, які необхідні для здійснення хімічної оптимізації молекули.

Одним з вкрай зручних об'єктів хімічної модифікації є аліфатичний галоген заміщений фрагмент, який будучи наявним у складі «скаффолду» може забезпечити досить широкий спектр перетворень.

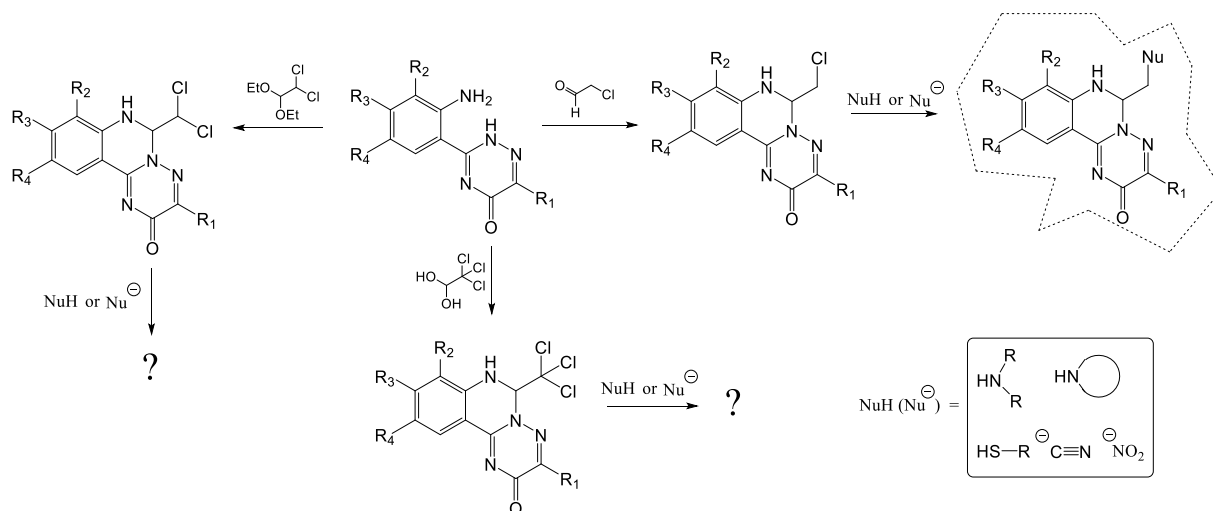


Рис. 1. Синтез та перетворення 6-(хлоро(дихлоро, трихлоро)метил)-3-R-6,7-дигідро-2H-[1,2,4]триазино[2,3-с]хіназолін-2-онів

Враховуючи зазначене нами було поставлено за мету здійснити синтез сполук, які б мали у своєму складі фармакофорний [1,2,4]триазино[2,3-с]хіназоліновий та галогеноаліфатичний залишки, з огляду на можливість їх подальшої хімічної модифікації.

Синтез цільових речовин був здійснений взаємодією 3-(2-аміно-3-R₂-4-R₃-5-R₄-феніл)-6-R₁-1,2,4-триазин-5(2H)-онів (**1**) з 2-хлорацетальдегідом, 1,1-дихлоро-2,2-діетоксиетаном та хлоралгідратом при кип'ятінні у оцтовій кислоті. Результати досліджень показали, що результатом зазначеної реакції є формування заміщених 6-(хлоро-(дихлоро-,трихлоро-)метил)-3-R-6,7-дигідро-2H-[1,2,4]триазино[2,3-с]хіназолін-2-онів (**2-4**). Структура синтезованих сполук

підтверджена комплексом спектральних методів. Встановлена можливість синтезу 6-(R₂-метил)-3-R₁-6,7-дигідро-2H-[1,2,4]триазино[2,3-с]хіназолін-2-онів (5) на основі відповідного галоген заміщених (2). Показана перспективність вивчення реакції 6-(дихлорметил)- (3) та 6-(трихлорметил)- (4) -3-R-6,7-дигідро-2H-[1,2,4]триазино[2,3-с]хіназолін-2-онів з нуклеофілами враховуючи їх здатність виступати в якості 1,1-біелектрофільних агентів.

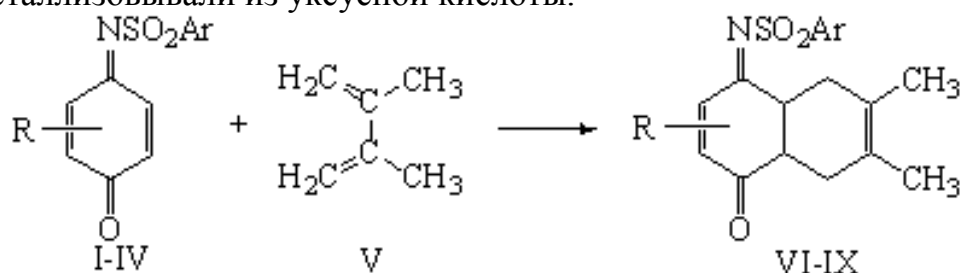
ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ К N-АРИЛСУЛЬФОНИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНАМ

Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Лысенко Е.Н.

Донбасская государственная машиностроительная академия
chimist@dgma.donetsk.ua

Одним из направлений получения биологически активных гетероциклических соединений является реакция Дильса-Альдера. Ранее были получены продукты циклоприсоединения 2,3-диметил-1,3-бутадиена к N-фенилсульфонил-1,4-бензохинонмоноимину и N,N'-бис-фенилсульфонил-1,4-бензохинондиимину [1, 2]. В настоящей работе изучено взаимодействие некоторых алкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном.

Реакцию 1,4-хинонмоноиминов (**I–IV**) проводили с 5-кратным избытком 2,3-диметил-1,3-бутадиена (**V**) в среде хлороформа при 25°C. С целью выделения продуктов реакционный раствор отфильтровывали и добавляли петролейный эфир до помутнения. Осадок, который выпадал в течение суток, перекристаллизовывали из уксусной кислоты.



Ar=4-Tol, R=2,3-(Me)₂ (**I**, **VI**); Ar=4-Tol, R=3-Me (**II**, **VII**); Ar=4-Tol, R=H (**III**, **VIII**); Ar=Ph, R=H (**IV**, **IX**).

Следует отметить, что длительность протекания реакции зависела от заместителей в хиноидном ядре хинонмоноимина, что связано с его ОВП. Продукты (**VI, VII**) были получены через трое суток с выходами 86% и 82%, соответственно, соединение (**VIII**) – через четыре дня с выходом 63%, а продукт (**IX**) – через пять дней с выходом 61%. Строение синтезированных N-[6,7-диметил-4-оксо-4а,5,8,8а-тетрагидронафтален-1(4Н)-илиден]арилсульфонамидов (**VI–IX**) доказано на основании данных ЯМР ¹H, ¹³C, ИК-спектров и элементного анализа.

Попытка получить продукты циклоприсоединения на основе N-(4-толил)сульфонил-2,5(2,6)-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов оказалась неудачной, что может быть объяснено стерическим фактором – наличием метильных групп при двойных связях хиноидного ядра.

[1] Бюлер К. Органические синтезы / К. Бюлер, Д. Пирсон // Пер. с англ. А.Ф. Платэ, М.П. Тетерина. – М.: Мир, 1973. – Ч. 1 – С. 138.

[2] Adams R. Quinone Imides. XII. Addition of Dienes to p-Quinonemonobenzenesulfonimide / R. Adams, J.D. Edwards // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – V. 74. – P. 2605–2607.

МОРФОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНИХ КОМПОЗИТІВ

Масюк А.С., Левицький В.Є.

Національний університет «Львівська політехніка»

masyukas@gmail.com

Під час створення полімерних композиційних матеріалів особлива увага приділяється розробленню наповнювачів з підвищеною технологічною сумісністю до полімерної матриці. Серед методів одержання та модифікування полімерних наповнювачів раціональним вбачається метод сумісного осадження силікатного наповнювача та полімерного модифікатора з водного розчину під дією осаджувачів різної природи, що призводить до утворення полімер-силікатного композиту.

У даній роботі за допомогою інструментальних методів аналізу: рентгеноструктурного, ІЧ спектроскопічного, СЕМ мікроскопії, елементного аналізу були досліджені морфологічні особливості розроблених полімер-силікатних композитів. Досліджувані матеріали одержували на основі натрієвого рідкого скла та полімерних модифікаторів (полівінілового спирту (ПВС) і полівінілпіролідону (ПВП)) сумісним їх осадженням під дією хлоридів металів Ba, Zn, Cu, Co, Fe, Ni і (або) хлоридної кислоти.

На підставі одержаних СЕМ фотографій виявлено, що у випадку модифікованих полімерами матеріалів, частинки мають форму наближену до правильної овальної та менші розміри. А у випадку використання як співосаджувача хлоридної кислоти без модифікування, утворюються більші монолітні частинки з розміром 10-20 мкм. У цей же час, використання ПВС та ПВП призводить до утворення агломератів, які складаються з включень розміром 50-200 нм.

Слід відзначити, що використання полімерних модифікаторів по-різному впливає на співвідношення Me/Si-O, залежно від природи осаджувача та модифікатора. У випадку матеріалів, одержаних фізичним змішуванням полімер-силікатних матеріалів з різною природою металу спостерігається одержання частинок з переважанням одного із металів та незначною присутністю іншого. Під час сумісного осадження метали в силікатному каркасі розподілені рівномірно, і при цьому, завдяки направленому регулюванню вихідних параметрів (концентрація, спосіб змішування) виникає можливість створення необхідного співвідношення між металами в полімер-силікатному композиті залежно від цільового призначення. Виявлено зниження співвідношення силіцію до кисню в модифікованих полівінілпіролідонм матеріалах, що свідчить про перехід від найпростіших острівних силікатів до більш складних – ланцюгових, стрічкових, шаруватих силікатів. Це призводить до зменшення кількості катіонів металу в структурі композиту.

На підставі одержаних дифрактограм полімер-силікатних композитів встановлено, що досліджувані матеріали мають аморфну структуру, при цьому використання полімерного модифікатора не призводить до появи кристалічної фази. У цей же час, використання хлоридної кислоти як співосаджувача має

суттєвий вплив на структуру одержаних силікатних матеріалів, з'являється чітко виражена кристалічна фаза, що пов'язано з переважаючим утворенням полісилікатних структур та зменшенням масової частки металу в силікатному каркасі. Під час використання полімерного модифікатора вплив хлоридної кислоти зменшується.

На підставі ІЧ спектроскопічних досліджень для всіх зразків виявлені інтенсивні смуги, які зумовлені внутрішніми основними коливаннями атомів в тетрадрах $[\text{SiO}_4]$, що зв'язані в силіційоксигеновий каркас, а також валентними асиметричними, симетричними та деформаційними коливаннями Si-O зв'язків в діапазоні $1100\text{-}900\text{ см}^{-1}$. Незалежно від природи модифікатора спостерігаються інтенсивні смуги, що відповідають коливанням зв'язків O-Si-O в діапазоні $800\text{-}600\text{ см}^{-1}$. Крім того, як для ПВП-силікатного, так і для ПВС-силікатного композиту виявлені типові смуги поглинання C-H зв'язків, що відповідають групам $-\text{CH}_2-$: $2840\text{-}2860\text{ см}^{-1}$ та $1450\text{-}1550\text{ см}^{-1}$. Слід відзначити, що у випадку ПВС спостерігаються характерні коливання ацетатних груп: CH_3 1458 см^{-1} та $\text{C}=\text{O}$ 1682 см^{-1} , а у випадку ПВП – $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ (1628 см^{-1}), та $\text{C}=\text{O}$ (1677 см^{-1}). Також спостерігаються інтенсивні смуги в області $3200\text{-}3600\text{ см}^{-1}$, які, очевидно, відповідають валентним коливанням гідроксильної групи і зумовлені у випадку немодифікованих силікатних утворень наявністю гідратаційних оболонок адсорбованої вологи, а у випадку ПВС-силікатного композиту – частково коливаннями гідроксильної групи макромолекул ПВС. У цей же час, для ПВП-силікатного композиту не спостерігається інтенсивних піків коливань гідроксильних груп гідратаційних оболонок, що, швидше за все є наслідком взаємодії поверхневих груп силіційового каркасу та карбаматних груп макромолекул ПВП і підвищення гідрофобності полімер-силікатного композиту.

На підставі проведених досліджень виявлено вплив полівінілового спирту та полівінілпіролідону і хлоридів металів (Ba, Zn, Cu, Co, Fe, Ni), а також фізико-хімічних закономірностей одержання металовмісних полімер-силікатних композитів на їх морфологічні особливості, що відкриває широкі можливості ціленаправленого регулювання морфології і властивостей одержаних матеріалів та прогнозування сфер їх використання.

ФАКТОР ПІТЦЕРА ТА ЙОГО ЗВ'ЯЗОК З СТРУКТУРОЮ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК: ДОСЛІДНИЦЬКИЙ SPR АНАЛІЗ

Мокишина О.Г., Недоступ В.І., Кузьмін В.Є.

Фізико-хімічний інститут імені О.В. Богатського НАН України
mokshinaelena@ukr.net

Фактор Пітцера [1] є однією з найважливіших термодинамічних властивостей сполук, що широко застосовується при описі їх фазових переходів та при практичних інженерних розрахунках. Зазвичай фактор Пітцера описують (1) як ацентричність при приведеній температурі (тобто відношення даної температури до критичної температури), що дорівнює 0.7.

$$\omega = -\log_{10} \left[\lim_{\left(\frac{T}{T_c}\right)=0.7} \left(\frac{P_{vp}}{P_c} \right) \right] - 1.0, \quad (1)$$

Де ω - фактор Пітцера, T - температура, T_c – критична температура, T/T_c – приведена температура, P_{vp} – тиск насиченої пари, P_c – критичний тиск.

Вибір саме такої приведенної температури зумовлений тим, що при ній фактор Пітцера для інертних газів дорівнює 0. Виходячи з цих постулатів, фактор Пітцера описується як або відхилення форми молекули від сферичної.

SPR (Structure-Property Relationship) – термін, що відноситься до якісного моделювання зв'язку структури речовин з їх властивостями. В рамках даного дослідження нами було розраховано кореляції фактора Пітцера з найрізноманітнішими дескрипторами форми, розміру, ацентричності та ін. Було використано як 2D, так і 3D-дескриптори [2]. Для оптимізації молекулярної структури був використаний молекулярно-механічний розрахунок конформеру з найнижчою енергією, реалізований в утиліті ChemAxon sxcalc [3].

Було показано, що фактор Пітцера добре корелює з такими 2D дескрипторами: індекс симетрії Кіра (S0k), індекс гнучкості Кіра (PHI), ексцентриситет (ECC), середнє відхилення відстаней (MDDD). Серед 3D дескрипторів високі кореляції показали радіус гірації (зважений по відстаням) – Rgyr, SPAN – дескриптор розміру, що визначається як радіус найменшої сфери. Статистично значимі коефіцієнти кореляції для всієї виборки були порядку 0.75 для 2D-дескрипторів, 0.65 – для 3D-дескрипторів. Потім кореляції з цими ж дескрипторами біли перевірені на підвиборці, що складалася тільки з вуглеводнів. Значимі коефіцієнти кореляції були порядку 0.9. Це може бути зумовлено більшими експериментальними помилками для полярних сполук, а також утворенням асоціатів в сумішах полярних сполук, що впливає на розмір частинок, та зрештою на фактор Пітцера.

[1] Poling, B. E., Prausnitz, J. M., et al., *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill: 2001.

[2] Consonni, V., Todeschini, R., *Handbook of molecular descriptors*. Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 2000; p xxi, 667 p.

[3] *Calculator, version 5.4.1.1*, © 1998–2011 ChemAxon Ltd

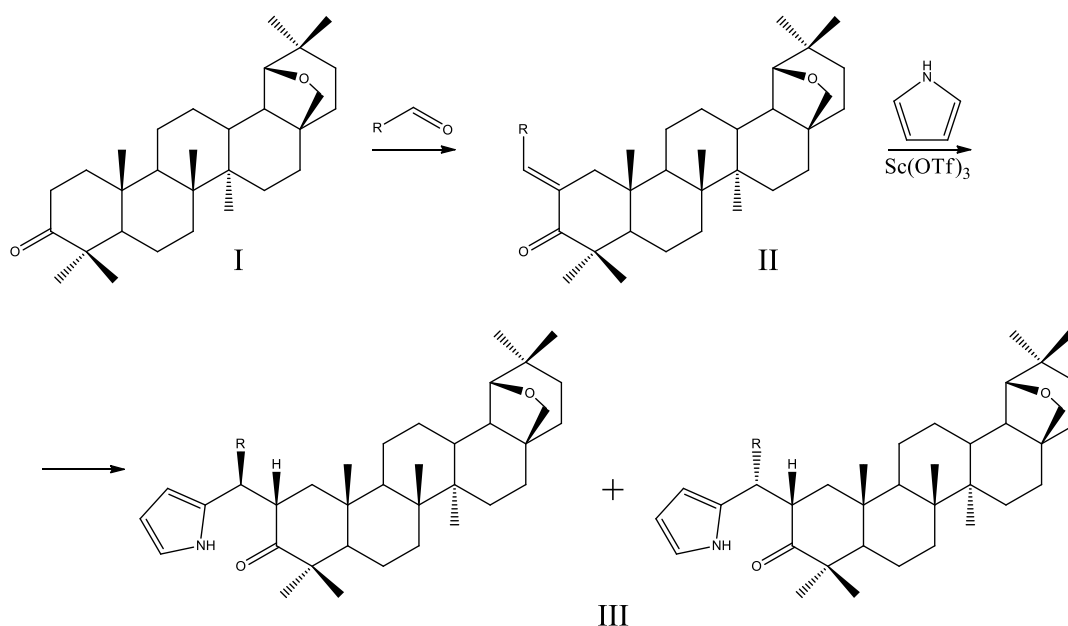
α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КЕТОНЫ НА ОСНОВЕ АЛЛОБЕТУЛОНА КАК АЛКИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ С ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Морина Д.А.¹, Бабак Н.Л.²

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
пл. Свободы, 4, г. Харьков

²ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
пр. Ленина, 60, г. Харьков
darya.morina@mail.ru

Разработка новых хемо-, регио- и стереоселективных методов синтеза гетероциклических соединений, содержащих в структуре фрагменты природных молекулярных платформ, – актуальное направление в функционально ориентированном дизайне органических соединений, подзадачи медицинской химии и материаловедения. Объединить в составе одной молекулы гетарильный фрагмент с природным остовом можно как путем формирования гетероциклической системы *denovo* на основе природного субстрата, так и введением уже существующего гетероцикла в такой субстрат. Цель настоящей работы – оценить реакционную способность 2-илиденовых производных аллобетулона как алкилирующих агентов в реакциях электрофильного замещения с пирролом и индолом. Установлено, что α,β -непредельные кетоны **2** в условиях реакции Фриделя-Крафтца с названными гетероциклами образуют смесь изомеров, которую удалось разделить, только в случае 2-пирролизамещенных. Строение впервые синтезированных соединений доказано ЯМР ¹H спектральным методом и РСИ.



Где R = 4Cl-C₆H₄, 4F-C₆H₄, 4CF₃-C₆H₄, 2CF₃-C₆H₄, COOEt

2.5D-QSAR АНАЛИЗ АФФИНИТЕТА ЭКДИЗОСТЕРОИДОВ К ЭКДИЗОНОВОМУ РЕЦЕПТОРУ

Myamc A.

Одесский национальный университет им.И.И.Мечникова
ул. Дворянская, 2, 65000, г.Одесса, Украина
nandorua92@gmail.com

Экдизостероиды – молекулы семейства 20-гидроксиэкдизона и его природных аналогов, агонисты экдизоновых рецепторов (EcR). Оказывают значительное влияние на протекание процесса роста у членистоногих и насекомых. Агонисты EcR могут быть использованы в качестве инсектицидов.

Поскольку различные стереоизомеры стероида с одной и той же структурной формулой значительно отличаются в проявлении исследуемой биологической активности, необходимо при QSAR-исследованиях стероидов учитывать стереохимические факторы, что позволяет сделать схема «2.5D»-симплексного представления молекулярной структуры, которая и применялась в данном исследовании.

В ней для описания хиральных фрагментов молекулы рассчитывается набор связанных 3D-симплексов, каждому из которых присваивается метка, характеризующая тип гомохиральности, в соответствии с модифицированным правилом Кана-Прелога-Ингольда. Данный набор симплексов используется вместе с описывающими информацию, получаемую на 2D-уровне представления структур (см.рис.1).

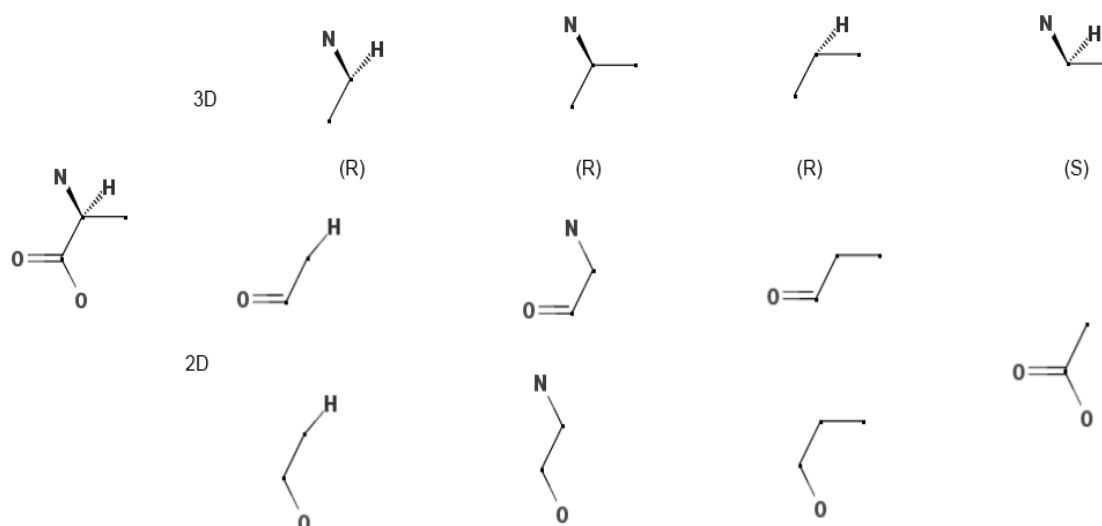


Рис. 1. Пример симплексов, используемых для описания молекулы, имеющей хиральный центр

Для 67 экдизостероидов была получена QSAR-модель на основе данного дескрипторного подхода. Показатели, характеризующие надежность и прогностическую способность полученных моделей не уступают таковым, полученным методами 3D-QSAR. ($Q^2 > 0,79$; $RMSE = 0,44$ при $Q^2 = 0,69$,

RMSE=0,44 для метода Comparative Molecular Field Analysis (CoMFA). Достаточнo высокий (18%) относительный вклад дескрипторов, описывающих хиральность, указывает на то, что использование 2.5D-симплексного представления молекулярной структуры позволяет в достаточнo полной мере описать структурные особенности хиральных молекул и решать задачи, в которых хиральность оказывает влияние на исследуемое свойство.

ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙ 7-АЦИЛМЕТИЛ-8-БРОМО-3-МЕТИЛКСАНТИНІВ З ЕЛЕКТРОФІЛЬНИМИ РЕАГЕНТАМИ

Назаренко М. В., Іванченко Д. Г., Милова А. О.
Запорізький державний медичний університет
ivanchenkodima@yandex.ua

Метою даної роботи є синтетичні дослідження в ряді похідних 3-метилксантину направлені на розширення хімічної бібліотеки похідних ксантину, як основи для створення нових лікарських засобів серцево-судинної дії.

Відомо, що 7-ацилметил-8-бромоксантини використовуються для синтезу конденсованих по ребру «f» похідних (1,3-оксазоло-, тіазоло-, імідазоксантинів), які виявляють різноманітну фармакологічну дію [1, 2]. Введення різноманітних замісників у положення 1 молекули 7-ацилметил-8-бромоксантинів та подальша циклізація 1,3,7-тризаміщених 8-бромоксантину значно розширює ряд потенційних біоактивних гетарилксантинів.

Встановлено, що нагрівання 7-ацилметил-8-бromo-3-метилксантинів з алкіл-, бензилгалогенідами, амідами, естерами галогеналканових кислот в диметилформаміді в присутності поташу несподівано веде до утворення відповідних заміщених оксазоло[2,3-f]ксантину (рис. 1).

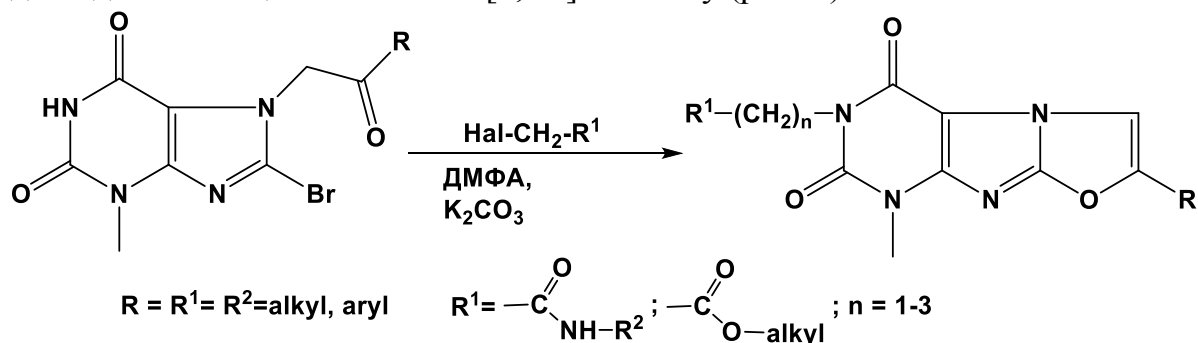


Рис. 1. Схема синтезу похідних оксазоло[2,3-f]ксантину

Вивчені реакції синтезованих сполук з первинними та вторинними амінами, гідразингідратом.

Чистота та індивідуальність синтезованих речовин контролювалась методами ІЧ-, ПМР-спектроскопії, тонкошарової хроматографії.

Пропонуються механізм гетероциклізації отриманих сполук. Обговорюються дані фармакологічного скринінгу синтезованих речовин.

[1] Корнієнко В.І. Дослідження гострої токсичності і діуретичної активності монійних солей 1,7-ди- та 1,3,7-триметилімідазо[1,2-f]ксантиніл-8-оцтової кислоти / В.І. Корнієнко, Б.А. Самура, М.І. Романенко, М.В. Глущенко // Вісник фармації. – 2009. – № 1 (57). – С. 67-70.

[2] Кориєнко В.И. Исследования анальгетической и антиэкссудативной активности амонийных солей замещенных имидазо-[1,2-f]ксантинил-8-пропионовой кислоты / В.И. Корниенко, Б.А. Самура, Н.И. Романенко, М.В. Глущенко // Проблемы екологічної та медичної генетики і клінічної імунології. – 2009. – № 3 (90). – С. 180-188.

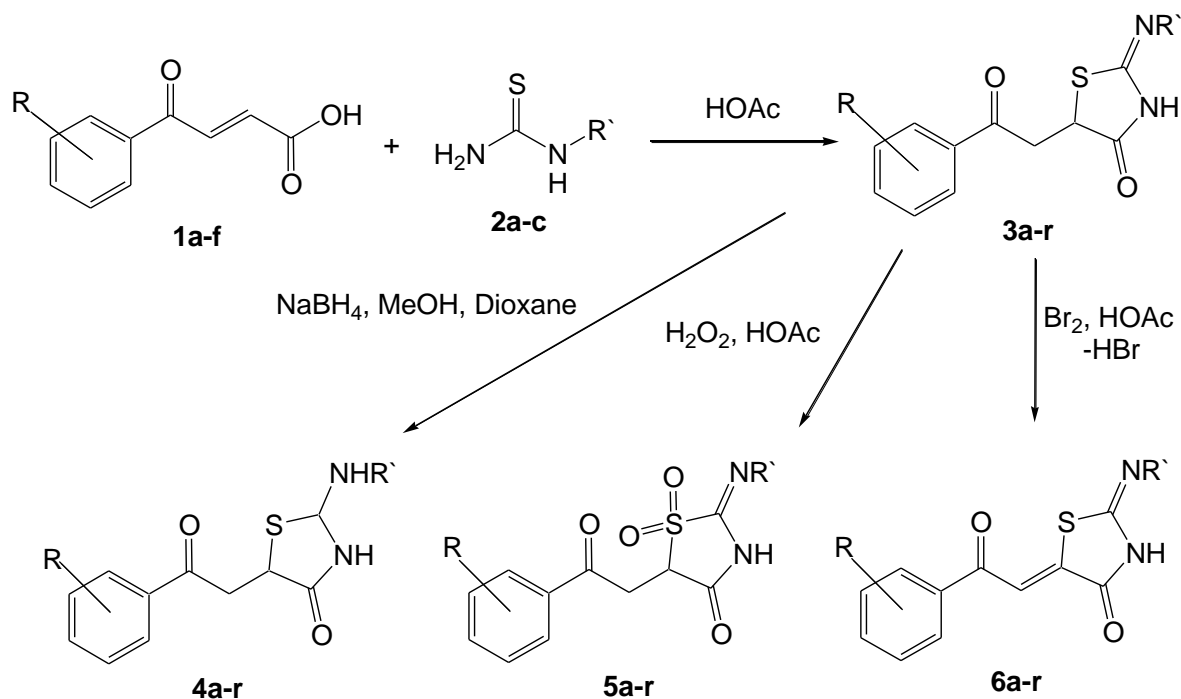
ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 3-АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С 1,3- И 1,4-S,N-БИНУКЛЕОФИЛАМИ – ТИОМОЧЕВИНАМИ И 2-АМИНОТИОФЕНОЛОМ

Назаренко Н. В., Колос Н. Н.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
nestagnir@yandex.ua

Взаимодействие 3-ароилакриловых кислот и самых распространенных бинуклеофилов, сопровождающееся гетероциклизацией, в большинстве случаев изучено достаточно хорошо. Однако изучение продуктов, полученных в результате этих взаимодействий, зачастую заключается лишь в описании их физических констант; целенаправленная модификация полученных производных соответствующих гетероциклических систем до недавнего времени не проводилась.

Для заполнения этого пробела нами были изучены некоторые реакции 2-имино-5-(2-оксо-2-арилэтил)тиазол-4(3,5-2H)-онов, получающихся по реакции 3-ароилакриловых кислот с тиомочевинами, и 2-(2-оксо-2-арилэтил)бензо[b][1,4]тиазин-3(2,4-2H)-онов, синтезируемых из 3-ароилакриловых кислот и 2-аминотиофенола.

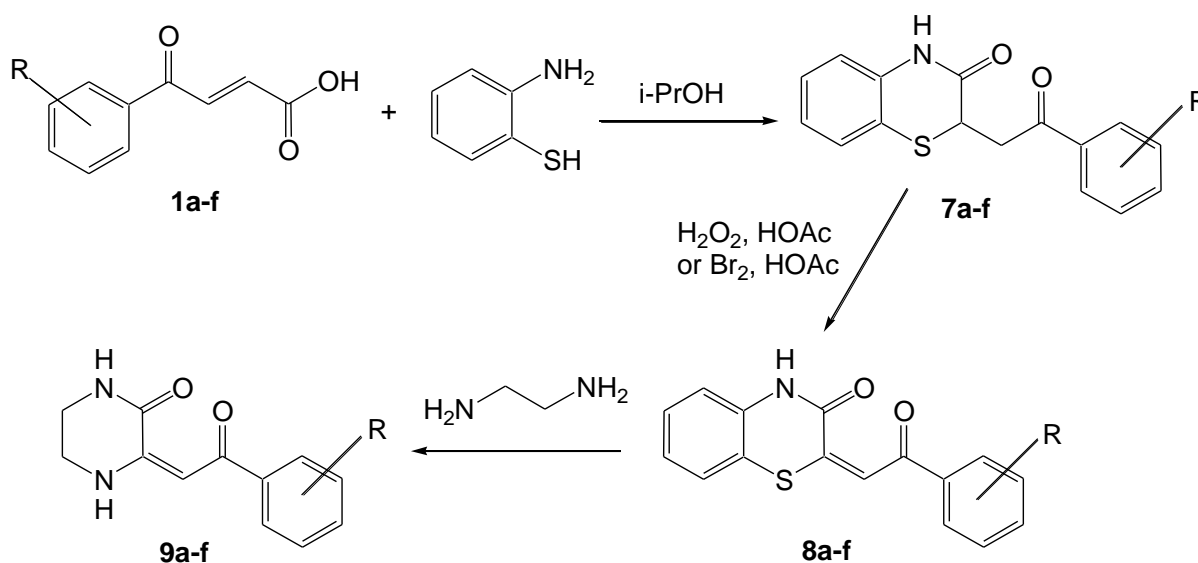


- 1:** a R=H; b R=3,4-(Me)₂; c R=2,4-(Me)₂; d R=2,5-(Me)₂; e R=4-Et; f R=4-EtO
2: a R`=H; R`=Ph; R`=4-BrC₆H₄
3-6: a,g,m R=H; b,h,n R=3,4-(Me)₂; c,i,o R=2,4-(Me)₂; d,j,p R=2,5-(Me)₂;
 e,k,q R=4-Et; f,l,r R=4-EtO; a-f R`=H; g-l R`=Ph; m-r R`=4-BrC₆H₄

2-имино-5-(2-оксо-2-арилэтил)тиазол-4(3,5-2H)-оны **3** были синтезированы нами из соответствующих 3-ароилакриловых кислот **1**, тиомочевины **2a** и ее N-арилпроизводных **2b,c**.

Было обнаружено, что соединения **3** исключительно легко восстанавливаются борогидридом натрия в метаноле до 2-амино-5-(2-оксо-2-арилэтил)тиазол-4(2,3,5-3Н)-онов **4**. При действии пероксида водорода в водной уксусной кислоте соединения окисляются до соответствующих сульфонов **5**. Бромирование соединений **3** при нагревании в среде ледяной уксусной кислоты проходит, очевидно, через стадию образования α -бромкетона с последующим элиминированием бромоводорода и образованием 2-имино-5-(2-оксо-2-арилэтилиден)тиазол-4(3Н)-онов **6**. Выходы в этих реакциях близки к количественным.

2-(2-оксо-2-арилэтил)бензо[*b*][1,4]тиазин-3(2,4-2Н)-оны **7** получены нами по реакции 3-ароилакриловых кислот **1** с 2-аминотиофенолом. Взаимодействие соединений **7** с бромом или пероксидом водорода в уксусной кислоте при нагревании ведет к одному продукту - 2-(2-оксо-2-арилэтилиден)бензо[*b*][1,4]тиазин-3(4Н)-онам **8**. Фрагмент α,β -ненасыщенного кетона в молекуле соединений **8** не проявляет тенденции к реакциям присоединения с нуклеофилами. При взаимодействии 2-(2-оксо-2-арилэтилиден)бензо[*b*][1,4]тиазин-3(4Н)-онов с избытком этилендиамина получены лишь продукты нуклеофильного замещения с последующим переамидированием - 2-(2-оксо-2-арилэтилиден)пиперазин-3-оны **9** с весьма умеренными выходами (порядка 30%).



1,7-9: a R=H; b R=3,4-(Me)₂; c R=2,4-(Me)₂; d R=2,5-(Me)₂; e R=4-Et;
f R=4-EtO

Строение синтезированных соединений **3-6a-r** и **7-9a-f** подтверждено данными ЯМР-¹H, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

ФОТОХРОМНЫЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АЗИРИДИНИЛАНИЛЫ

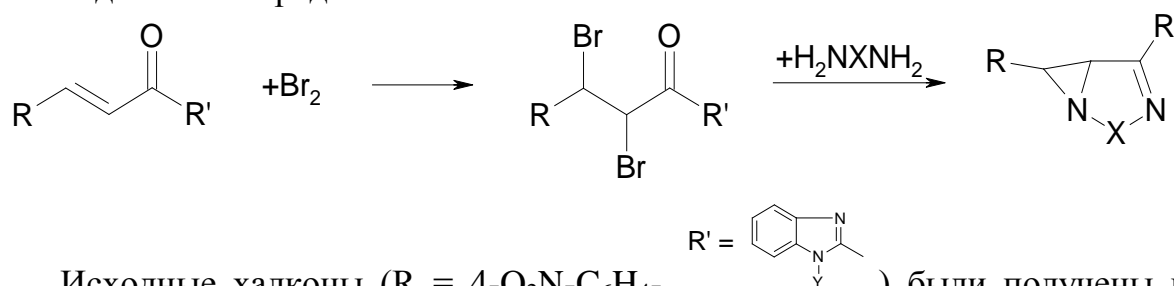
Николаевский Д.В., Коломойцев А.О., Котляр В.Н.

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина.

dmytronick@yandex.ua

Большинство непредельных органических соединений, имеющих склонность под влиянием Уф либо видимого света подвергаться внутримолекулярным структурным перестройкам, обладают фотохромными свойствами. Часть из них обладает обратимой фотохромией и может быть использована в различных оптоэлектронных устройствах, таких как оптическая память, оптические переключатели, электронные дисплеи, устройства хранения информации и т. п. Среди них выделяются своей высокой fotocувствительностью ароматические производные аннелированных азиридинов, фотохромизм которых обусловлен наличием в их молекулах напряженного азиридинового цикла, способного к раскрытию под влиянием УФ света.

Целью данной работы стал синтез полициклических азиридиниланилов бензимидазольного ряда по схеме:



Исходные халконы ($R = 4-O_2N-C_6H_4-$, $R' = \text{Benzimidazole ring with substituent Y}$) были получены на основе двух 2-ацетилбензимидазолов *a* и *b* [$Y = H$ (*a*) и CH_3 (*b*)]; альдегидной компонентой служил *p*-нитробензальдегид. Его выбор обусловлен тем, что, как было показано ранее [1], именно азиридиниланилы, содержащие в трехчленном цикле *p*-нитрофенильный радикал, характеризуются наиболее яркими фотохромными эффектами; их окраска при облучении УФ светом меняется от бесцветной (либо светло-желтой) до интенсивно синей. Высокая основность бензимидазольного бицикла проявилась на всех стадиях изучаемого процесса в формировании солей всех интермедиатов.

В данной работе также впервые в формировании азиридиниланилов приняли участи не только традиционные 1,2-диамины - *o*-фенилендиамин и этилендиамин, но и асимметричный 1-амино-1-аминаметилциклогексан. Получен набор веществ с ярко выраженными фотохромными свойствами. Неэквивалентность аминогрупп в последнем случае отражается в том, что азиридиновый цикл формируется с участием стерически более доступной аминогруппы.

[1] Калуски З., Гжесяк-Фигас Э., Воробьева Н.П., Бакуменко А.И., Яременко Ф.Г., Орлов В.Д.. Азиридинилкетоны и их циклические анилы. 9. Замещенные 1,3-диазацикло[3.1.0]гекс-3-ена // Химия гетероцикл. соед. - 1989. - №8. - С. 1064-1070.

ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ЗАЩИЩЕННЫХ АЛКИЛПИПЕРИДОНОВ-ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ DRUG-ДИЗАЙНА

Пашкевич В.П.¹, Хайрулин А.Р.²

¹ Донецкий национальный университет (г.Винница)

² ГУ «Институт фармакологии и токсикологии НАМН Украины»

Pashkevych.viacheslav@gmail.com

Пиперидиновое кольцо является структурным мотивом многих алкалоидов растительного и животного происхождения, а так же лекарственных средств таких как антидепрессант параксетин и опиоидный анальгетик фентанил. Уотсон с соавторами отмечают, что за последние десять лет более тысячи производных пиперидина находятся на стадии клинических и доклинических исследований [1].

Пиперидоны – менее исследованный класс гетероциклических соединений но они очень часто используются в качестве интермедиатов для синтеза функционализированных пиперидинов.

С целью изучения синтетического потенциала синтезированных нами ранее защищенных алкилпиперидонов был проведен ряд реакций, в ходе которых были получены соединения перспективные как с точки зрения химических, так и с точки зрения биологических свойств.

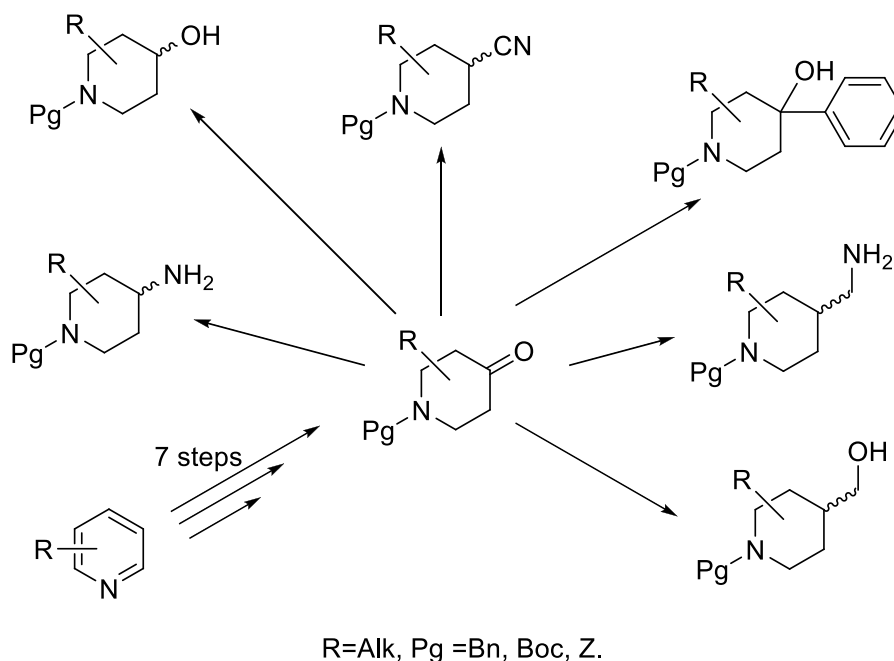


Рис. 2. Схема синтеза полифункциональных производных пиперидона

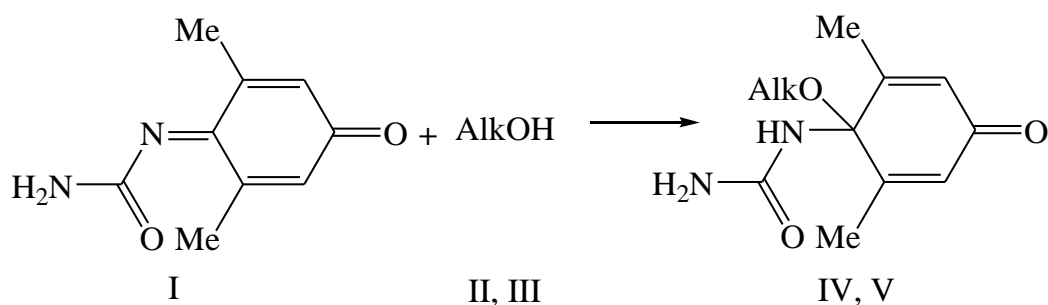
[1] Watson, P. S.; Jiang, B.; Scott, B. *Org. Lett.* 2000, 2, 3679–3681.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-КАРБАМОИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНИМИНОВ СО СПИРТАМИ

Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Полищук М.В.
Донбасская государственная машиностроительная академия
chimist@dgma.donetsk.ua

Характерной особенностью синтезированных ранее *N*-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов, имеющих заместители в α -положениях по отношению к иминному атому углерода хиноидного ядра, является легкое протекание реакций 1,2-присоединения по связи C=N с образованием продуктов хинолидного строения [1].

В настоящей работе изучено взаимодействие со спиртами *N*-карбамоил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина [2]. Реакцию проводили в среде абсолютного спирта до обесцвечивания окраски раствора при нагревании с обратным холодильником, оснащённым хлоркальциевой трубкой. В результате реакции *N*-карбамоил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (I) со спиртами (II, III) получены соответствующие продукты 1,2-присоединения (IV, V).



Alk= Me (II, IV), Et (III, V)

Строение полученных соединений подтверждено данными спектров ЯМР ^1H , ИК-спектров и элементного анализа.

Ранее в результате реакции аналогичных *N*-арилкарбамоилпроизводных 1,4-бензохинонмоноимина со спиртами были обнаружены не только продукты 1,2-присоединения, но и образующиеся в результате их циклизации 7а-алкокси-3-арил-3а,7-диметил-3а,7а-дигидро-1Н-бензимидазол-2,5(3Н,4Н)-дионы [1]. Попытки получить продукты циклизации соединений (IV, V) оказались неудачными.

[1] Взаимодействие *N*-алкил(арил)аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Г. Сергеева, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // ЖОРХ. – 2009. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 692-698

[2] Синтез *N*-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, М.В. Полищук, В.М. Васильева // Вопросы хим. и химтехнологии. – 2013. – № 4. – С.9–12.

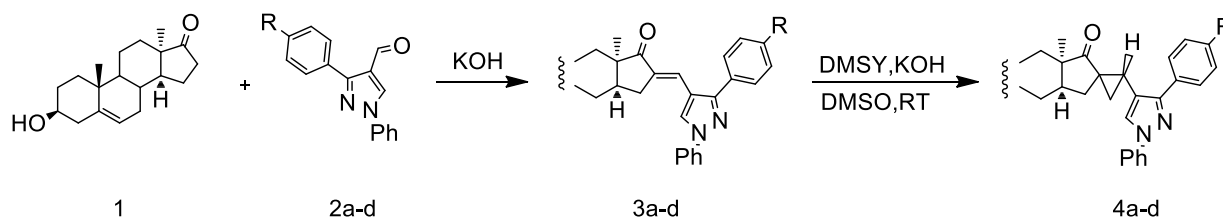
ЦИКЛОПРОПАНУВАННЯ ПІРАЗОЛІДЕНОВИХ ПОХІДНИХ ДЕГІДРОІЗОЕПІАНДРОСТЕРОНУ

Рибалка Ю.А.¹, Семененко О.М.²

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
м. Харків, пл. Свободи, 4

² ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України»
м. Харків, пр. Леніна, 60
72nko@rambler.ru

Інтерес до 16-іліденових похідних дегідроізоепіандростерону обумовлений їх використанням у синтезі андростенопіридину з кардіоваскулярною дією, а також виявленням серед них сполук із протипухлинною активністю, нелінійних оптичних матеріалів та хіральних добавок до нематичних рідкокристалічних сумішей. Мета даного дослідження – синтезувати 16-піразоліденові похідні дегідроізоепіандростерону та дослідити стереохімічні аспекти їх циклопропанування. Вихідні сполуки **3a-d** одержано шляхом альдольно-критоновою конденсацією кетону **1** з піразоляльдегідами **2a-d**. Подальше перетворення іліденових похідних **3a-d** на спіросполуки **4a-d** здійснено в умовах реакції Корі-Чайковського.



R: a CH₃, b OCH₃, c Ph, d OPh

Будову вперше синтезованих сполук **3a-d** та **4a-d** доведено ЯМР ¹H, ІЧ та мас-спектрами. Встановлено, що циклопропанування відбувається стереоселективно з утворенням α-спіроциклопропанів **4a-d**. Для α,β-ненасиченого кетону **3b** та циклопропану **4b** визначено здатність до індукції гелікоїдальної надмолекулярної структури у нематичному розчиннику 5-СВ.

ЕЛЕКТРОФІЛЬНА ВНУТРІШНЬМОЛЕКУЛЯРНА ЦИКЛІЗАЦІЯ 3-АЛІЛ-2-ТІОГІДАНТОЇНУ

Салієва Л.М.¹, Васькевич А.І.³, Сливка Н.Ю.¹, Вовк М.В.²

¹ СНУ ім. Лесі Українки, м. Луцьк, пр. Волі, 13

² ІОХ НАН України, м. Київ, вул. Мурманська, 5

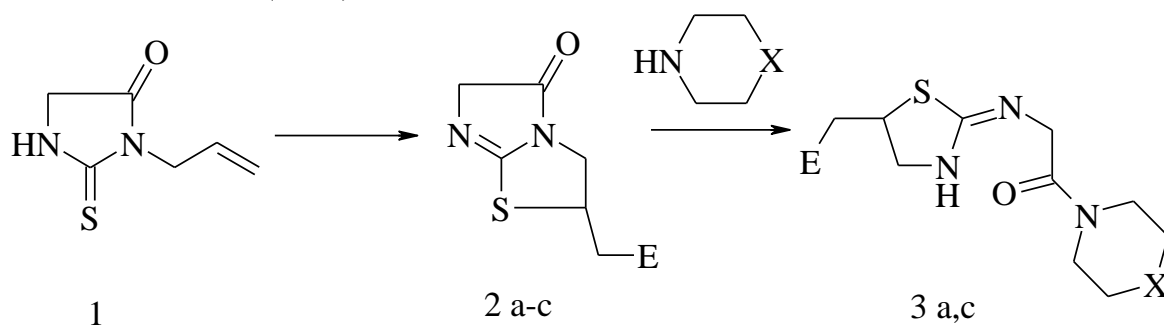
³ Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ, пр. Перемоги, 37
lesya_nykytyuk@ukr.net

Похідні тіогідантоїну завдяки своїм біоактивним властивостям є перспективними синтез-блоками для дизайну нових лікоподібних структур.

Реакції електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації добре зарекомендували себе як ефективний метод отримання різноманітних функціоналізованих гетероциклів. Зокрема 3-аліл-2-тіогідантоїн є зручним об'єктом для вивчення такого роду процесу, оскільки містить потенційний нуклеофіл в необхідному для циклізації положенні. Окрім цього використання таких електрофільних реагентів як поліфосфорна кислота (ПФК), ArSCl та Br₂, дозволяє вводити в гетероциклічну систему функціональні групи з перспективою їх подальшої модифікації.

Нами встановлено, що 3-аліл-2-тіогідантоїн (1) під дією вказаних реагентів зазнає внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням 2-метилзаміщених-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-онів (2а-с).

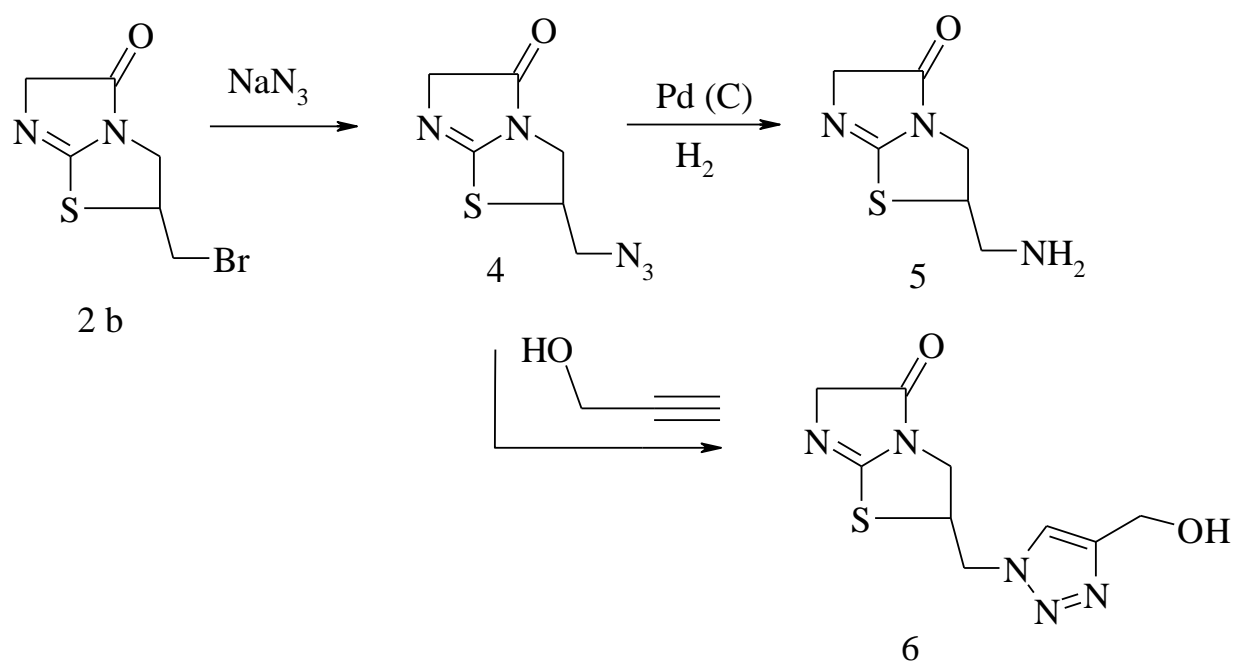
При дії надлишку вторинного аміну (морфоліну, піперидину) сполуки (2а, с), піддаються розкриттю імідазольного циклу і кількісно перетворюються на відповідні аміді (3а, с).



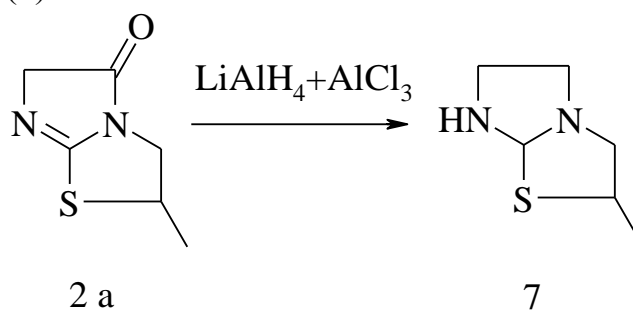
E = H (a), Br (b), ArS (c);

X = O, CH₂

Спрямована структурна модифікація бромометиленового фрагмента в сполуці (2b) була використана для одержання 2-азидометил-2,3-дигідроімідазо[2,1-*b*][1,3]тіазол-5(6*H*)-ону (4), який селективно відновлений до аміну (5) та одержано триазоловмісну сполуку (6).



У випадку відновлення сполуки (2a) системою $\text{LiAlH}_4 + \text{AlCl}_3$ отримано суміш діастереомерів (7).



Структура та будова усіх одержаних сполук доказані методами ІЧ, ЯМР ^1H та ^{13}C спектроскопій.

ОСОБЛИВОСТІ В'ЯЗКОПРУЖНОЇ ПОВЕДІНКИ ФОТОТВЕРДНИХ ЕПОКСИ-АКРИЛАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ, ВСТАНОВЛЕНІ МЕТОДОМ ДИНАМІЧНОГО МЕХАНІЧНОГО АНАЛІЗУ

Самойленко Т. Ф.

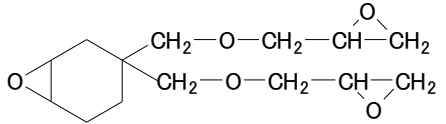
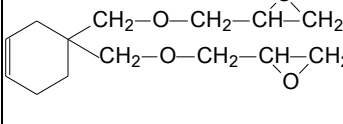
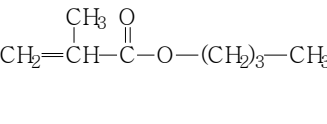
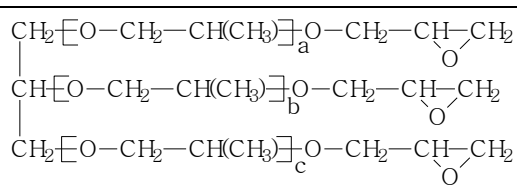
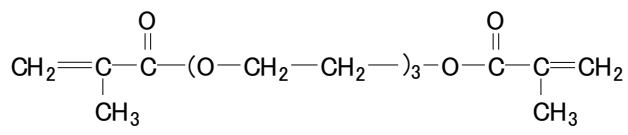
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
вул. Харківське шосе 48, 02160, Київ, Україна

s_t_f@ukr.net

Одним з найважливіших сучасних підходів при синтезі нових матеріалів є поєднання найліпших характеристик різних речовин завдяки створенню багатокомпонентних систем. Властивості багатокомпонентних полімерних систем, в тому числі взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), істотно залежать від сумісності компонентів, основним критерієм якої є наявність єдиного α -релаксаційного переходу зі склоподібного у високоеластичний стан (при $T_{\text{скл.}}$), який знаходиться між $T_{\text{скл.}}$ вихідних компонентів [1]. Метод динамічного механічного аналізу [2] це найбільш чутливий метод визначення $T_{\text{скл.}}$, особливо для таких зразків, як ВПС [2].

Досліджувані ВПС отримано фотополімеризацією на основі наведених у таблиці 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-3,4-епокси-циклогексану (Е1) та триетиленглікольдиметакрилату (ТЕГДМ), трифеніл-сульфоній гексафлуорофосфату (ТСГФФ) як фотоініціатора, а також бутилметакрилату (БМА), тригліцидилового етеру поліоксипропілентриолу (лапроксид 703, де a, b, c=1-3) та 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-циклогекс-3-ену (Е-2) як пластифікаторів.

Табл. Хімічна структура компонентів ВПС

| | | |
|---|--|---|
|  |  |  |
| Е1 | Е2 | БМА |
|  |  | |
| Лапроксид | ТЕГДМ | |

Методом динамічного механічного аналізу досліджено зразки вихідних Е1 (рис. 1а, крива 1) і ТЕГДМ (рис. 1а, крива 2), а також композиції Е1:ТЕГДМ у масовому співвідношенні 50:50 (рис. 1а, крива 3). Значення $T_{\text{скл.}}$ ВПС, визначеного за максимумом $\text{tg}\delta$, займає проміжне положення між $T_{\text{скл.}}$ вихідних компонентів, що свідчить про наявність кінетичної сумісності системи, яка досягається внаслідок співмірних швидкостей катіонної та вільнорадикальної фотополімеризації [3].

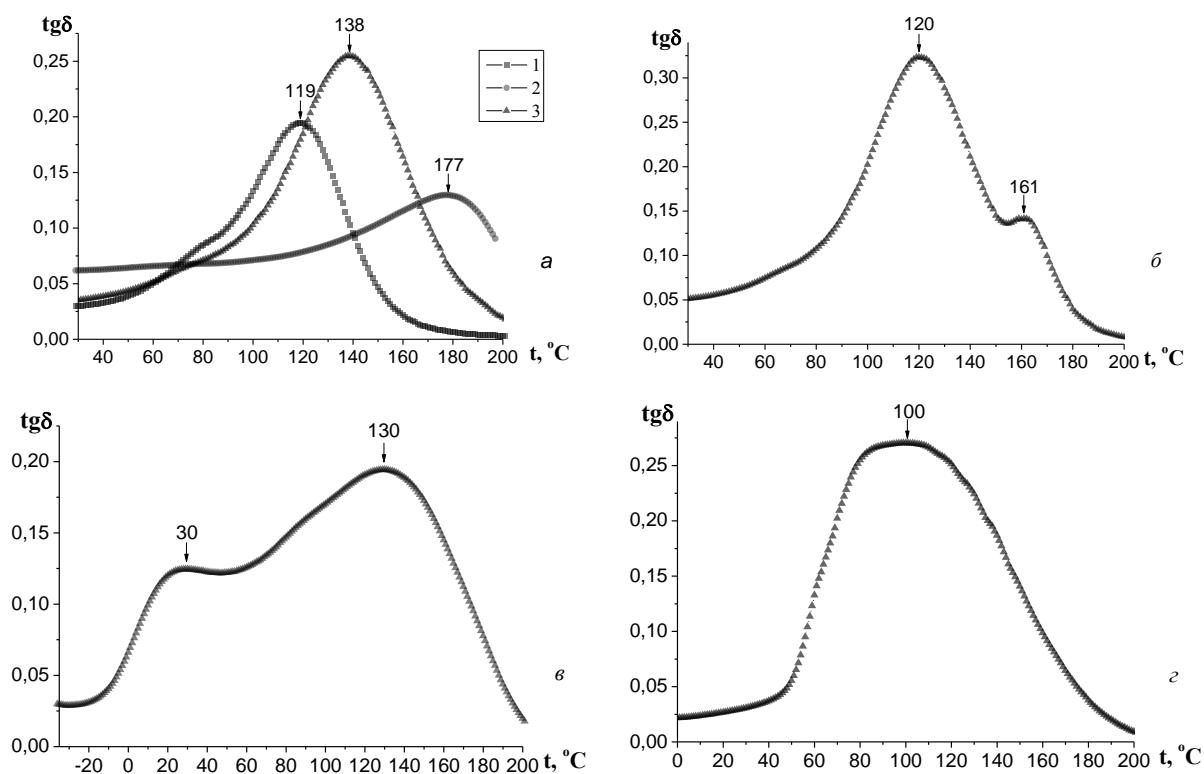


Рис. 1. Температурні залежності $\text{tg}\delta$ для
 а) E1 (1), ТЕГДМ (2), E1:ТЕГДМ=50:50 (3);
 б) E1:ТЕГДМ:БМА=50:35:15;
 в) E1:лапроксид:ТЕГДМ=25:25:50;
 г) E1:E2:ТЕГДМ=25:25:50

Сумісність системи сприяє набуттю матеріалами оптичної прозорості, проте досить високе значення $T_{\text{скл.}}$ (138°C) призводить до їх істотної жорсткості та крихкості. Для підвищення еластичності ВПС використовували такі пластифікатори, як БМА і лапроксид 703 (рис. 1б і рис. 1в відповідно), додавання яких викликає сегрегацію системи, на що вказує наявність чітко вираженого плеча при 161°C (рис. 1б) та 30°C (рис. 1в) [3]. Це пояснюється значною різницею в будові компонентів, тому для пластифікування ВПС було використано E2 з хімічною структурою, подібною до структури E1 (табл.). З рис. 1г зрозуміло, що його застосування приводить до утворення сумісної системи з одним широким піком $\text{tg}\delta$, дозволяє знизити значення $T_{\text{скл.}}$ до 100°C та, як наслідок, підвищити гнучкість сформованих на основі епоксидно-акрилатних ВПС матеріалів.

[1] Duan J., Kim C., Jiang P. K. // J Polym Res. – 2009. – 16. – P. 45–54.

[2] Li L. Dynamic Mechanical Analysis Basics and Beyond Thermal Analysis // PerkinElmer Inc. © 2000. © 53 p.

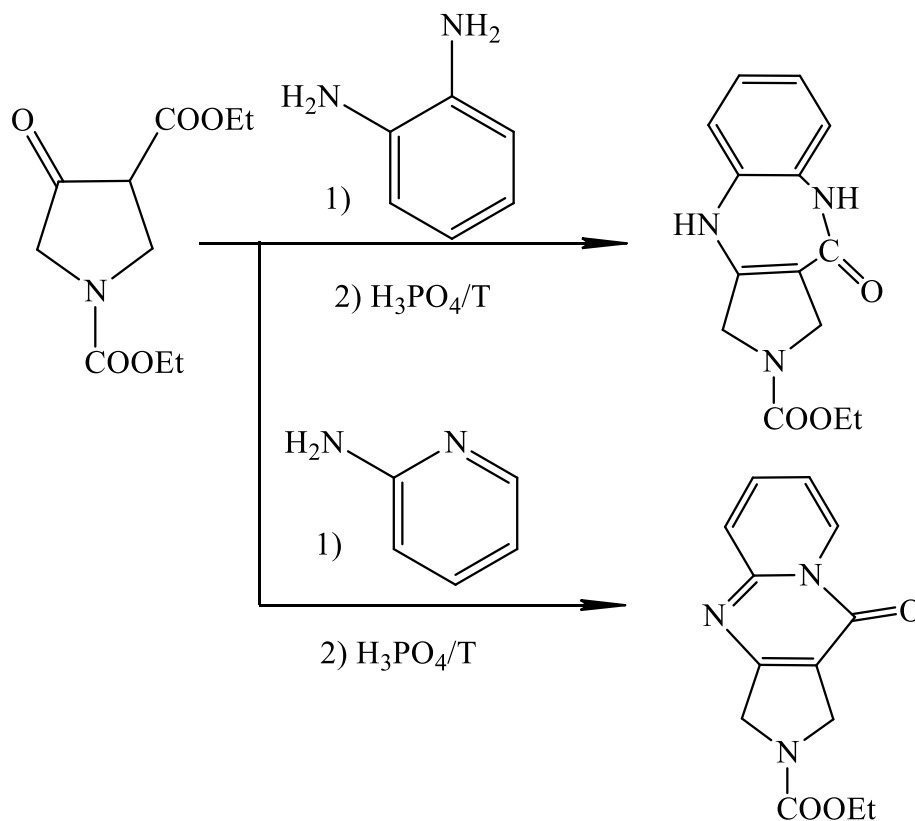
[3] Бровко О. О., Гончарова Л. А., Штомпель В. І., Сергєєва Л. М., Кочетов О. О., Бондаренко П. О. // Полімерний журнал. – 2005. – 27, № 1. – С. 45-50.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛ 4-ОКСОПИРРОЛЛИДИН-1,3-ДИКАРБОКСИЛАТА

Самойлова Э.С., Серебряков И.М., Ситник Н.С.
Донецкий национальный университет
emma9s@yandex.ru

Реакции гетероциклизации с образованием шести- и семичленных являются перспективными для получения потенциально биологически активных веществ как стимулирующего, так и подавляющего действия.

Целью данной работы является разработка методик циклизации на основе диэтил-4-оксопирроллидин-1,3-дикарбоксилата с диаминами. В качестве диаминов выбраны алифатический – этилендиамин, ароматический - 1,2-фенилендиамин, гетероциклический - 2-аминопиридин. Циклизация проведена в соответствии с представленной схемой:



Циклизация происходит под действием полифосфорной кислоты при нагревании. Попытка конденсации диэтил-4-оксопропироллидин-1,3-дикарбоксилата с этилендиамином не дала положительных результатов. В случаях, ароматического и гетероциклического диаминов целевые продукты получены с достаточно высоким выходом 45%, 75%, соответственно. Таким образом, чем более жестко зафиксированы аминогруппы, тем выше выход продукта циклизации. Структура полученных соединений доказана с помощью ¹H ЯМР спектроскопии.

ФІЗИКО – ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТВЕРДНЕННЯ НЕНАСИЧЕНИХ ПОЛІЕСТЕРІВ В ПРИСУТНОСТІ МОДИФІКАТОРІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

Самойлюк Д.С., Гуменецький Т.В., Левицький В.С.
Національний університет «Львівська політехніка»
e-mail: SamoiliukD@gmail.com

Матеріали на основі поліестерних ненасичених смол широко використовуються у вигляді волокон, композитів і покриттів різноманітного призначення, як зв'язне для штучного каменю, конструкційних виробів, армованих пластиків, заливочних і просочувальних смол, клеїв і плівкотвірних. Одержання матеріалів конкретного призначення забезпечується направленим регулюванням структурної сітки поліестерної матриці внаслідок введення в склад поліестерної композиції модифікаторів різної природи, зокрема полімерних та неорганічних.

У даній роботі, як модифікатори були використані полівінілхлорид марки Lacovyl PB 1156 та металовмісні полімер – силікатні матеріали, які були попередньо одержані внаслідок сумісного осадження водорозчинних полімерів і силікатів під дією хлоридів металів різної природи.

Дослідження впливу полімерного модифікатора та полімер-силікатного наповнювача на закономірності тверднення ненасиченої поліестерної смоли марки Estromal 11.LM-02 і композицій на її основі при кімнатній температурі під дією пероксиду метилетилкетону та кобальту нафтенату проводили за допомогою віскозиметричних та термометричних досліджень.

Виявлено, що введення в реакційне середовище полівінілхлориду (ПВХ) та нікель – силікатних утворень призводить до пришвидшення процесу тверднення поліестерної композиції, а введення цинк – силікатних утворень призводить до протилежного ефекту. Це, швидше за все, обумовлено як різною активністю металів щодо впливу на окремі стадії процесу тверднення смоли, особливо на стадію активування, так і різною природою функційних поверхнево – активних груп дрібнодисперсних метал – силікатних утворень.

Слід відзначити, що процес структурування ненасиченої поліестерної смоли в присутності модифікаторів під дією системи пероксид метилетилкетону – кобальту нафтенат, насамперед, зумовлений наявністю вільних радикалів, що підтверджено результатами термометричних досліджень поліестерних композицій, які містять інгібітори радикальних процесів, зокрема 3-(3-хлоро-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно)-пропіонову кислоту та 3-[3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гідроксифеніл)-1,4-діоксо-1,4-дигідронафталеніл-2-аміно]-пропіонову кислоту. Введення досліджуваних сполук призводить до інгібування процесу структурування ненасиченої поліестерної смоли.

Встановлено, що на процес тверднення ненасиченої поліестерної смоли та властивості готового продукту значний вплив має природа як полімерного модифікатора, так і метал – силікатних наповнювачів.

ПОШУК УМОВ ДЛЯ СИНТЕЗУ 2-АМІНО-4-АРИЛ-6-ЕТИЛ-3-R-4,6-ДИГІДРОПІРАНО[3,2-С][2,1]БЕНЗОТІАЗИН 5,5-ДІОКСИДІВ

Семко М.М.¹, Лега Д.О.¹, Шемчук Л.А.¹, Горобець М.Ю.², Черних В.П.¹

¹ Національний фармацевтичний університет
Україна, 61002, Харків-2, вул. Пушкінська, 53

² ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України
61001 Харків, пр. Леніна, 60
E-mail: dr_shemchuk@mail.ru

Конденсовані 2-аміно-4*H*-пірани є одними з найбільш відомих природних та синтетичних гетероциклічних сполук. Це, в першу чергу, пов'язано з тим, що вони виявляють надзвичайно широкий спектр біологічних активностей. Значне число публікацій присвячено вивченню протизапальної, цитотоксичної, антилейшманіозної, антибактеріальної, фунгіцидної, аналгетичної, гіпотензивної (як ізостерів 1,4-дигідропіридинів) та багатьох інших видів біологічної дії даного класу сполук. Окрім того, 2-аміно-4*H*-пірани є вихідними речовинами для синтезу гетероаналогів такрину, що використовується в лікуванні хвороби Альцгеймера.

Найбільш зручним методом синтезу ядра 2-аміно-4*H*-пірану **5** є трикомпонентна взаємодія карбонільної СН-кислоти **1**, альдегіду (або циклічного кетону) **2** та метиленактивного нітрилу **3**. Дана взаємодія проходить як тандемний процес та включає послідовно конденсацію Кневенагеля, приєднання Міхаеля та реакцію *гетеро*-Торпа-Циглера (рис. 1):

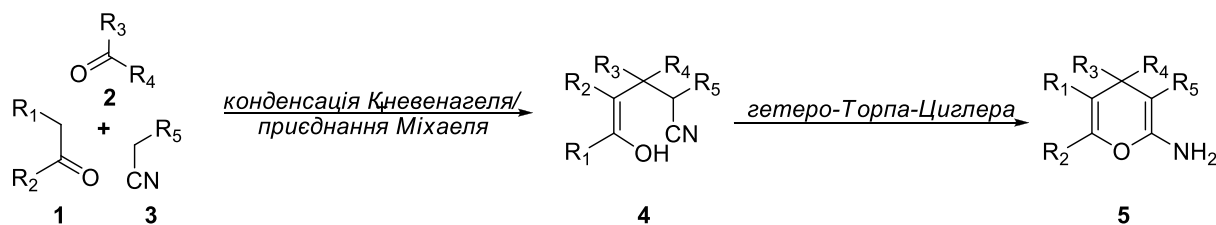


Рис. 1

Для побудови конденсованої системи 2-аміно-4*H*-пірану нами була досліджена трикомпонентна взаємодія *N*-етил-1*H*-бензо[с][2,1]тіазин-4-он 2,2-діоксиду **6**, арилкарбальдегідів **7** та метиленактивних нітрילів.

При використанні малондинітрилу **8**, в умовах основного каталізу, були отримані з високими виходами конденсовані 2-аміно-4-арил-6-етил-3-ціано-4,6-дигідропірано[3,2-с][2,1]бензотіазин 5,5-діоксиди **7**, причому на їх утворення не впливав тип та розташування замісників у кільці арилкарбальдегіду, а також, обумовлений альдегідами просторовий фактор (рис. 2).

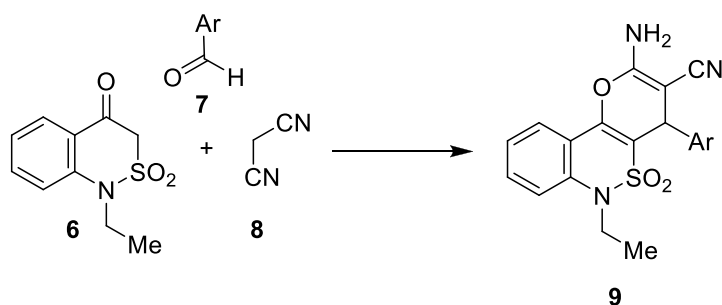


Рис. 2

Вивчаючи дану взаємодію на прикладі етилціаноацетату **10**, було показано що, в залежності від альдегіду, можливе утворення цільових 2-аміно-4*H*-піранів **11**, біс-аддуктів **12** (або їх суміші) або ж реакція зупиняється на стадії утворення відповідних ариліденів **13**.

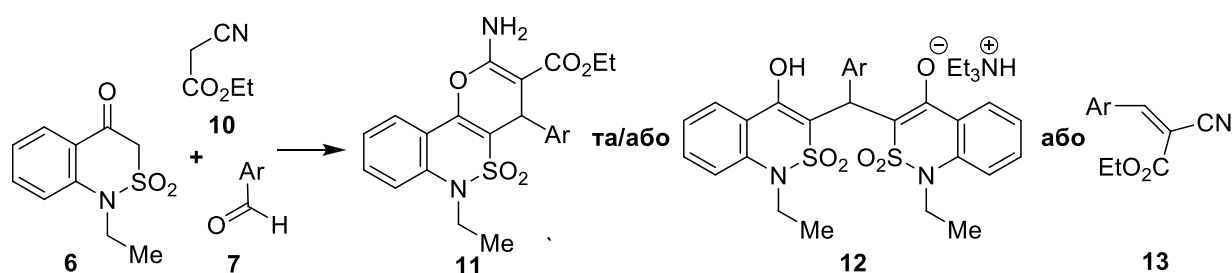


Рис. 3

Спираючись на отримані дані, був запропонований механізм утворення продуктів **11** та **12**. Він включає в себе рівноважний процес між аддуктом Міхаеля **14** та відповідним продуктом *ретро*-Міхаеля **15**, що утворюється при відщепленні етилціаноацетату **8**.

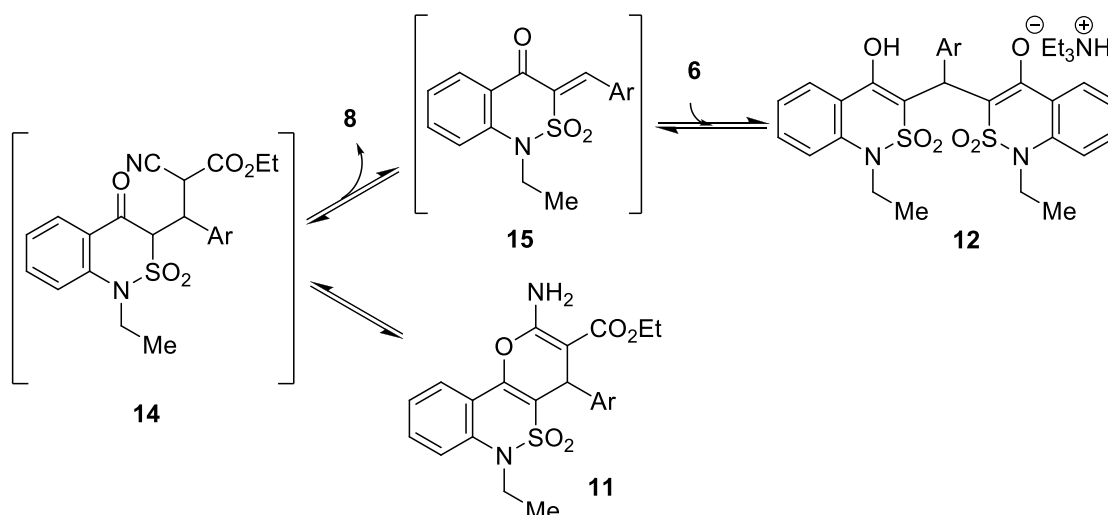


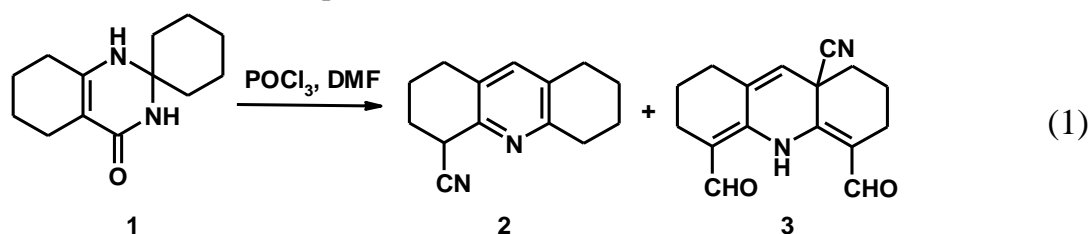
Рис. 4

Структуру отриманих сполук доведено за допомогою ^1H ЯМР- та ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії та рентгеноструктурного аналізу.

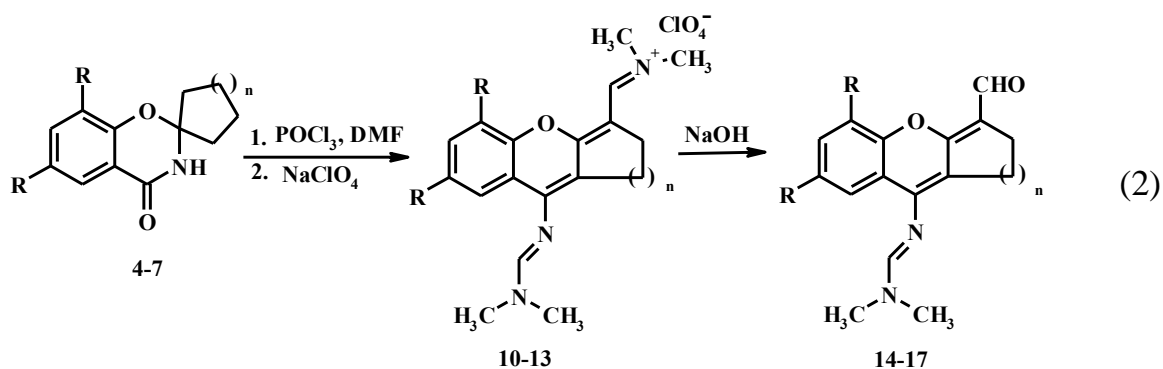
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ГЕМИНАЛЬНЫХ АЗИНОВ И ОКСАЗИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕАГЕНТА ВИЛЬСМАЙЕРА-ХААКА

Фарат О.К., Нестеренко С.А., Загорюлько С.П., Варениченко С.А., Марков В.И.
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»
varenich2@mail.ru

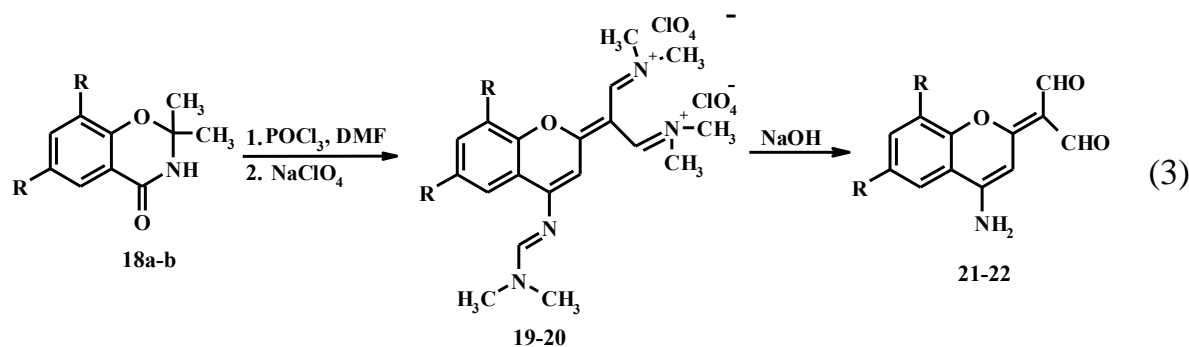
В последнее время особое внимание привлекает использование реагента Вильсмайера-Хаака в реакциях рециклизации. На кафедре ТОВФП ГВУЗ УГХТУ при изучении формилирования геминального азина **1** (схема 1) и его производных была найдена новая многостадийная домина-реакция, которая благодаря перестройке углеродного скелета позволяет получить производные гидроакридина или хинолина [1-3].



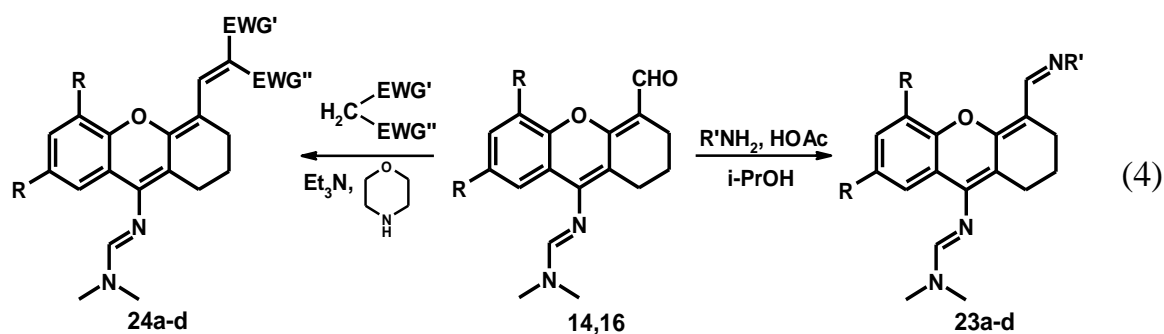
Это открытие вызвало интерес к изучению поведения и других геминальных дигетероатомных систем в аналогичных условиях. В продолжение работы исследовано формилирование производных бензоксазинов (схема 2, 3). Результатом реакции модельных соединений **4-7**, **18a-b** с реагентом Вильсмайера-Хаака являются перспективные полифункциональные синтоны – производные ксантенов **14-17** и хроменов **21-22**.



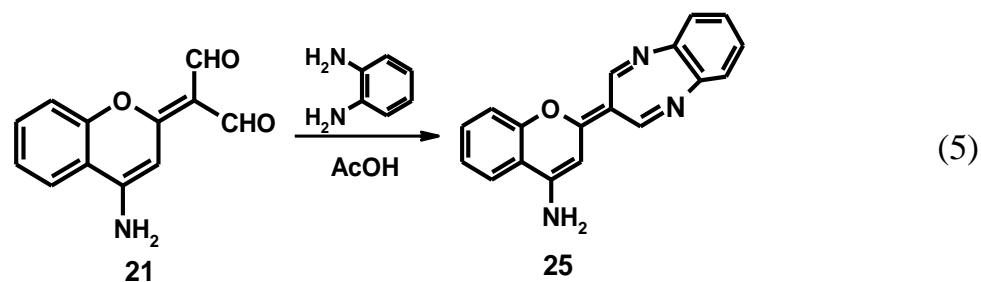
4, 10, 14 – R=H, n=2; **5, 11, 15** – R=H, n=1; **6, 12, 16** – R=i-Pr, n=2; **7, 13, 17** – R=i-Pr, n=1;



Поскольку продукты перегруппировки содержат функциональные группы, которые легко модифицировать, представляло интерес исследовать их реакции с нуклеофильными реагентами (схема 4, 5).



4a R=H, R'=Ph; **4b** R=H, R'=4-HO₂C-C₆H₄; **4c** R=H, R'=2-MeC₆H₄; **4d** R=H, R'=4-BrC₆H₄; **5a** R=H, EWG'=EWG''=CN; **5b** R=i-Pr, EWG'=EWG''=CN; **5c** R=H, EWG'=CN, EWG''=CO₂Et; **5d** R=H, EWG'=CN, EWG''=CN



Строение синтезированных соединений согласуется с комплексом данных физико-химических методов анализа.

[1] Markov V.I., Farat O.K., Varenichenko S.A., Velikaya E.V. *Mendeleev Commun.*, 2012, 22, 101-102.

[2] Марков В.И., Фарат О.К., Варениченко С.А., Великая Е.В., Зубатюк Р.И., Шишкин О.В. *ХГС*, 2013, 8, 1244-1252.

[3] Варениченко С.А., Фарат О.К., Марков В.И. *ХГС*, 2014, 11, 1743-1748.

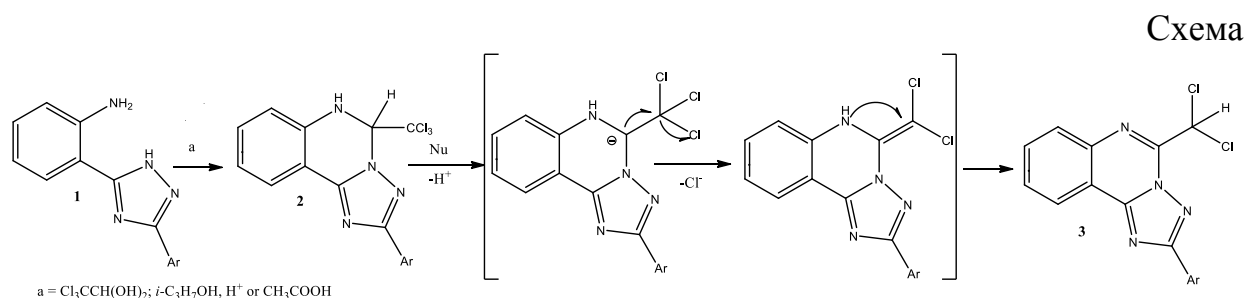
ОСОБЛИВОСТІ ПРОТІКАННЯ РЕАКЦІЇ 5-ТРИХЛОРОМЕТИЛ-2-АРИЛ-5,6-ДИГІДРО-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-С]ХІНАЗОЛІНІВ ІЗ N-НУКЛЕОФІЛАМИ

Холодняк С.В.

Запорізький державний медичний університет

holodniak.s@rambler.ru

Особливості поведінки сполук, які містять трихлорометильний замісник при гетероароматичних системах, присвячена значна кількість робіт [1-3]. Автори вказують на особливості їх взаємодії з N-, O-нуклеофілами, а саме на протікання реакції за S_{NAr} - та $tele-S_N$ -механізмами з утворенням відповідних N-, O-заміщених гетероциклів. З метою розширення синтетичних можливостей зазначеної реакції цікаво було дослідити взаємодію N-нуклеофілів з неароматичними гетероциклами (**2**), які містять трихлорометильний замісник при sp^3 -гібридизованому атомі Карбону.



На першому етапі, взаємодією вихідних сполук (**1**) з хлоралгідратом синтезовані відповідні 5-трихлорометил-3-арил-5,6-дигідро-[1,2,4]триазоло[1,5-с]хіназоліни (**2**, схема). В подальшому сполуки **2** утилізовані у реакції взаємодії з еквімолекулярною кількістю N-нуклеофілів ((2,2-диметоксietил)амін, морфолін, піперидин, триетиламін). При цьому встановлено, що результатом взаємодії є індивідуальні сполуки (**3**) з виходами 90-95%. Відмітимо, що відображені на схемі сполуки **2**, **3** виділені в індивідуальному вигляді, а їх будова доведена комплексом фізико-хімічних методів. Так, сполуки **2** у 1H ЯМР-спектрах мають характеристичні сигнали протонів NH- (8.26 м.ч., д, $J = 3.3$ Hz), H5 (6.69 м.ч., д, $J = 3.4$ Hz) та АВСД-систему протонів бензенового фрагменту, яка резонує у вигляді послідовно розташованих дублетів H-10 (7.82 м.ч.), H-7 (7.04 м.ч.) та триплетів H-9 (6.86 м.ч.), H-8 (7.27 м.ч.). В той самий час у спектрах сполук **4** зазначені протони мають значне парамагнітне зміщення і резонують як дублети H-10 (8.60 м.ч.), H-7 (8.17 м.ч.) та триплети H-9 (7.98 м.ч.), H-8 (7.89 м.ч.) та синглет $CHCl_2$ -фрагменту – при 7.80 м.ч. Особливості спектрів **4** однозначно підтверджують будову нової електродефіцитної ароматичної системи.

Отже, реакція взаємодії 5-трихлорометил-2-арил-5,6-дигідро-[1,2,4]-триазоло[1,5-*c*]хіназолінів із N-нуклеофілами приводить до утворення оригінальних 5-(дихлорометил)-2-арил-[1,2,4]триазоло[1,5-*c*]хіназолінів і протікає за E_{1CB} -механізмом (елімінування по карбаніонному механізму).

[1] Kelarev, V. I., Ammar Dibi, Lunin A. F. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1985. – Vol. 21, № 11. – P. 1284-1289.

[2] Alekseeva N.V., Turchin K. F., Anisimova O. S., Sheinker Yu. N., Yakhontov L. N. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1990. – Vol. 26, № 12. – P. 1375-1383.

[3] Kozhevnikov D.N., Kozhevnikov V.N., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1999. – Vol. 35, № 11. – P. 1377-1378.

СИНТЕЗ ХІРАЛЬНИХ β -АМІНОСПИРТІВ З АДАМАНТИЛЬНИМ ЗАМІСНИКОМ НА ПРИКЛАДІ 2-(АДАМАНТАН-1-ИЛ)-2- АМІНОЕТАНОЛУ

Чередніченко А.С., Веселова І.В., Шамота Т.В., Кушко А.О., Родіонов В.М.

Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут"

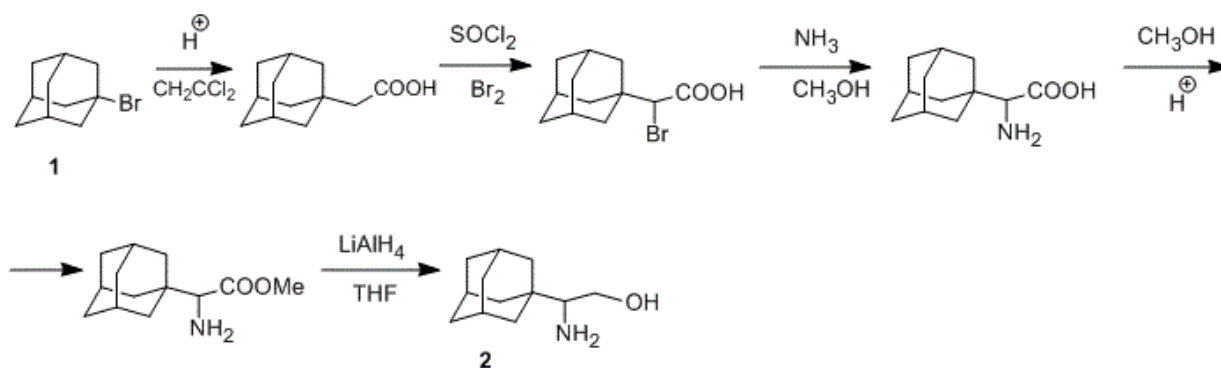
alyonachered@mail.ru

Синтез β -аміноспиртів визначеної абсолютної конфігурації має велике значення в органічній хімії. β -аміноспирти широко використовуються як вихідні речовини для утворення оксазоборолідинів певної просторової конфігурації, які дозволяють проводити відновлення кетонів та імінів з високими показниками енантіоселективності [1]. Також вони можуть бути застосовані як ліганди при сполученні з різними металами (Zn, Cu, Ni) у реакціях метал-каталізованого відновлення деяких органічних сполук [2].

Тому актуальною залишається проблема синтезу оптично чистих β -аміноспиртів на основі різних субстратів.

Метою даної роботи є дослідження методики синтезу і розділення суміші енантіомерів 2-(адамantan-1-ил)-2-аміноетанолу (2) з використанням 1-бромадамантану (1) як вихідної речовини. Схема синтезу запропонована на рисунку 1.

Рис. 1. Схема синтезу 2-(адамantan-1-ил)-2-аміноетанолу



Продуктом даної взаємодії є хіральний β -аміноспирт, що утворює рацемічну суміш. У подальшому планується провести розділення суміші на два оптичні ізомери шляхом переведення їх у діастереомери за допомогою дибензоілвинної кислоти (ДБВК). Утворені солі виокремлюють з рацемату на основі різниці їх фізичних властивостей.

[1]Deborah K. Jones. Origins of the enantioselectivity observed in oxazaborolidine-catalyzed reductions of ketones / Deborah K. Jones, Dennis C. Liotta. // American Chemical Society. - 1993. vol. 3. - P. 799-800.

[2]Ryoji Noyori. Self and nonself recognition of chiral catalysts: the origin of nonlinear effects in the amino-alcohol catalyzed asymmetric addition of diorganozincs to aldehydes / Ryoji Noyori, Seiji Suga, Hiromasa Oka, Masato Kitamura. // The Japan Chemical Journal. - 2001. vol. 16. - P. 84-100.

АНАЛІЗ ГЕОМЕТРІЇ МОДЕЛЬНИХ 1,3,2-ОКСАЗАБОРОЛІДИНІВ

Чередніченко А.С., Веселова І.В., Шамота Т.В., Родіонов В.М., Кушко А.О.
 Національний технічний університет України “КПІ”,
alyonachered@mail.ru

Для детального вивчення механізму асиметричного відновлення прохіральних кетонів за участю адамантанвмісних 1,3,2-оксазаборолідинів послідовно було вивчено структури можливих незаміщених і заміщених модельних сполук, що містять замісники в різних положеннях боролідинового кільця, методом DFT у базисі B3LYP/6-31G*. Аналіз геометрії таких структур дозволив би, на наш погляд, визначити, які структурні фактори можуть впливати на ефективність каталізатору, а також з'ясувати, завдяки чому CBS-каталізатор та каталізатор Корі виявляють унікальні властивості у відновленні кетонів. Вихідними об'єктами для послідовного порівняльного аналізу нами було обрано незаміщений **1**, метилзаміщений **2** та адамантилзаміщений **3** 1,3,2-оксазаборолідини, структури яких представлені на рис. 1.

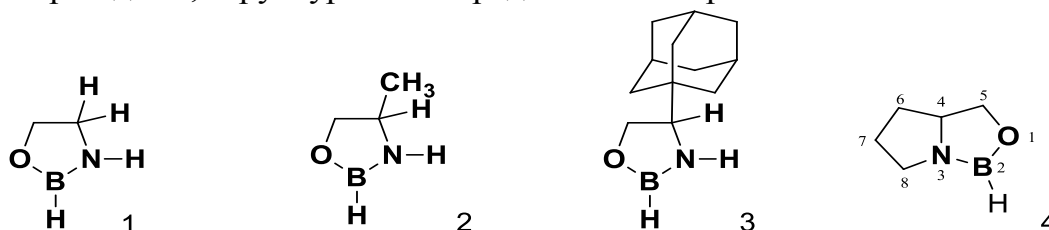


Рис. 1. Структури вихідних оксазаборолідинів

Ефективність каталізатору визначається наявністю відповідних замісників при C(4) і C(5) оксазаборолідинового циклу, що здатні впливати на зміну довжини зв'язків C(4)-N, N-B, B-O і C(5)-C(4), що відображається на геометрії самого циклу, на його поведінці в наступних перетвореннях.

Таблиця 1. Довжини зв'язків оксазаборолідинового циклу

| Довжини зв'язків, Å | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|
| C-N | 1.464 | 1.467 | 1.466 | 1.471 |
| C-O | 1.441 | 1.439 | 1.438 | 1.44 |
| N-B | 1.405 | 1.405 | 1.408 | 1.413 |
| B-H | 1.189 | 1.189 | 1.192 | 1.19 |
| B-O | 1.376 | 1.376 | 1.377 | 1.378 |
| C(4)-C(5) | 1.551 | 1.558 | 1.562 | 1.548 |

Геометрія оксазаборолідинового циклу починає істотно змінюватися при введенні в положення C(4) об'ємного адамантильного замісника. Особливістю структури адамантанзаміщеного 1,3,2-оксазаборолідину є істотне подовження зв'язку C(4)-C(5) з 1.551 до 1.562 Å і зв'язку C(4)-C(Ad) у порівнянні з метилзаміщеним оксазаборолідом C(4)-C(CH₃) з 1.527 до 1.556 Å.

Отримані дані стали відправним пунктом для можливого порівняльного аналізу адамантанвмісного каталізатору **3** і каталізатору Корі **4**, який би

дозволив встановити, який з факторів – просторовий (у випадку адамантильних систем) або конформаційний (у випадку біциклічної системи каталізатору Корі) є домінуючим у стереоселективних каталітичних процесах.

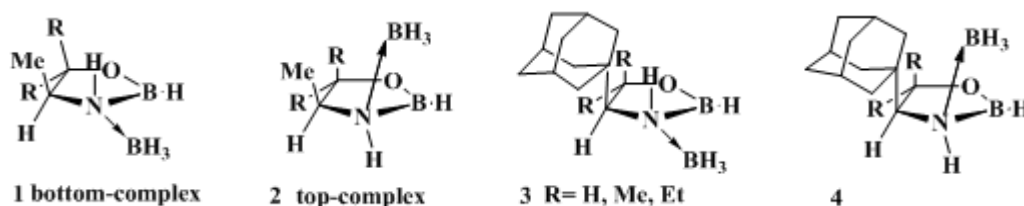
ОПТИМИЗАЦИЯ СТАДИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,3,2-ОКСАЗАБОРОЛИДИНОВ С БОРАНОМ.

*Чередниченко А.С., Веселова И.В., Шамота Т.В., Кушко А.О.,
Родионов В.Н.*

Національний технічний університет України “КПІ”,
alyonachered@mail.ru

Первой стадией схемы механизма каталитического восстановления прохиральных кетонов является координация молекулы борана по атому азота оксазаборолидинового цикла. Для 1,3,2-оксазаборолидинов, которые имеют заместители в положении С(5), взаимодействие с бораном может привести к образованию двух стереоизомерных комплексов (*top*- или *bottom*-комплексы).

Для всех типов комплексов 1,3,2-оксазаборолидинов с BH_3 при образовании аддуктов наблюдается изменение длины связи В-Н в связанной молекуле борана в сторону увеличения по сравнению со свободным BH_3 (1.19Å, D_{3h}). Поскольку в схеме механизма Кори предполагается реакция гидридного переноса, увеличение длины связи В-Н является необходимым условием протекания реакции асимметрического восстановления. В случае *bottom*-комплексов процесс гидридного переноса может осуществляться гораздо легче, ведь с одной стороны в этом случае наблюдается слабое связывание молекулы BH_3 в аддукте, а с другой - увеличение длины связи В-Н.



| Катализатор | Длины связей (Å) | | | | | |
|--|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | C4-N | N-B | B-O | C4-C5 | B-H | C5-O |
| Me-H₂-BH₃-top | 1.509 | 1.495 | 1.349 | 1.538 | 1.184 | 1.144 |
| Me-H₂-BH₃-bottom | 1.493 | 1.555 | 1.400 | 1.550 | 1.192 | 1.423 |
| Me-Me₂-BH₃-top | 1.505 | 1.495 | 1.345 | 1.563 | 1.185 | 1.467 |
| Me-Me₂-BH₃-bottom | 1.505 | 1.495 | 1.345 | 1.563 | 1.185 | 1.467 |
| Me-Et₂-BH₃-top | 1.505 | 1.496 | 1.346 | 1.566 | 1.185 | 1.468 |
| Me-Et₂-BH₃-bottom | 1.497 | 1.546 | 1.395 | 1.576 | 1.193 | 1.439 |
| Ad-H₂-BH₃-top | 1.5536 | 1.506 | 1.343 | 1.552 | 1.183 | 1.447 |
| Ad-H₂-BH₃-bottom | 1.468 | 1.457 | 1.358 | 1.552 | 1.187 | 1.443 |
| Ad-Me₂-BH₃-top | 1.545 | 1.506 | 1.340 | 1.588 | 1.184 | 1.470 |
| Ad-Me₂-BH₃-bottom | 1.471 | 1.458 | 1.355 | 1.583 | 1.187 | 1.467 |
| Ad-Et₂-BH₃-top | 1.547 | 1.501 | 1.338 | 1.601 | 1.184 | 1.465 |
| Ad-Et₂-BH₃-bottom | 1.469 | 1.456 | 1.353 | 1.595 | 1.187 | 1.463 |

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОХИРАЛЬНОГО КЕТОНА С КОМПЛЕКСОМ 1,3,2-ОКСАЗАБОРОЛИДИНОВ И БОРАНА

*Чередниченко А.С., Веселова И.В., Шамота Т.В.,
Кушко А.О., Родионов В.Н.*

Национальный технический университет Украины
“Киевский политехнический институт”
alyonachered@mail.ru

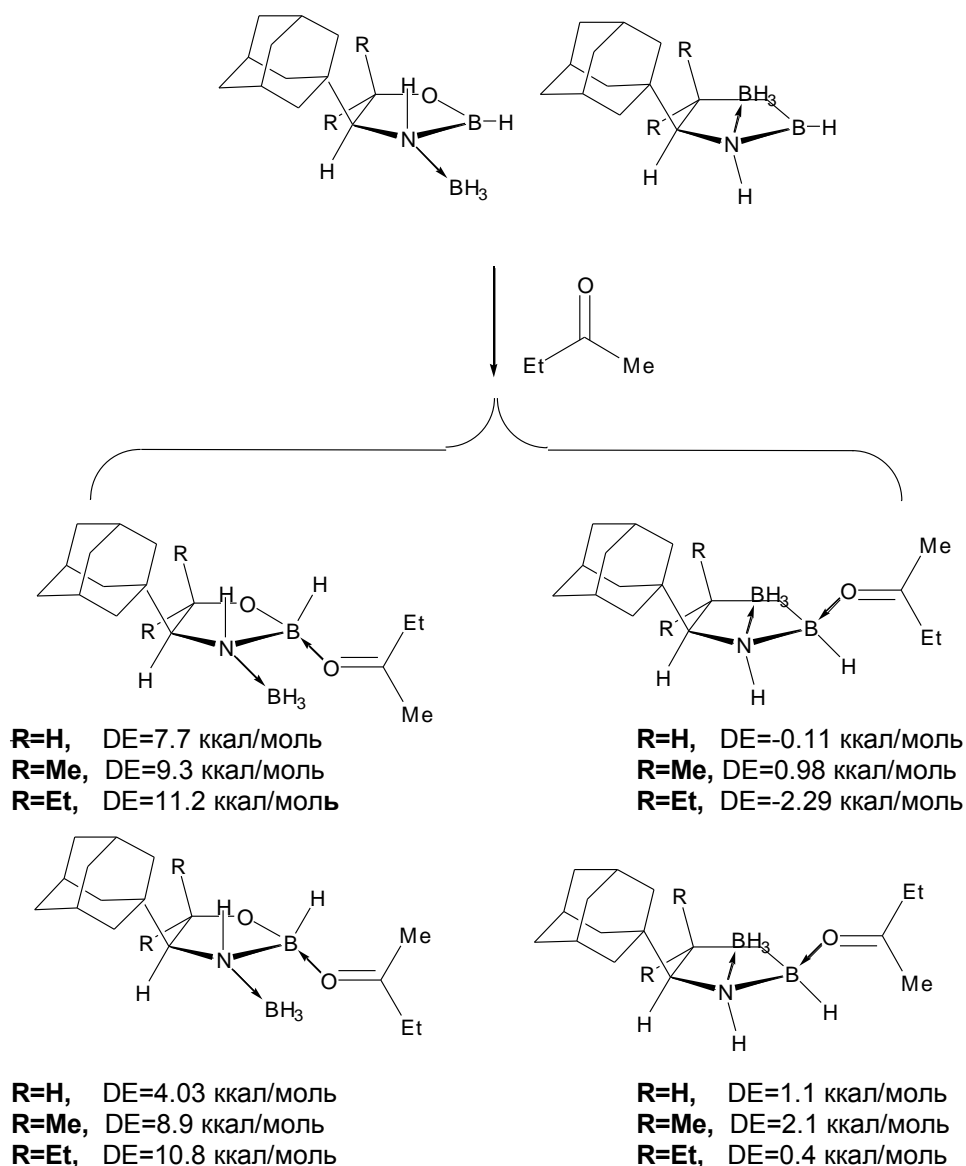
Заключительной стадией в квантово-химическом исследовании процесса асимметрического восстановления прохиральных кетонов BH_3 является изучение последней структуры, предшествовавшей процессу гидридного переноса – аддукта *катализатор-боран-кетон*. В качестве карбонильной компоненты выбран прохиральный метилэтилкетон.

Таблица 1. Длины связей в оксазаборолидиновых циклах

| Катализатор | Длины связей (Å) | | | | | |
|---|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | C4-N | N-B | B-O | C4-C5 | B-H | C5-O |
| Me-H ₂ -BH ₃ -MeEtK- <i>top</i> | 1.525 | 1.581 | 1.408 | 1.536 | 1.018 | 1.525 |
| Me-H ₂ -BH ₃ -MeEtK- <i>bottom</i> | 1.505 | 1.581 | 1.433 | 1.538 | 1.206 | 1.419 |
| Me-Me ₂ -BH ₃ -MeEtK- <i>top</i> | 1.524 | 1.575 | 1.402 | 1.555 | 1.204 | 1.438 |
| Me-Me ₂ -BH ₃ -MeEtK- <i>bott.</i> | 1.506 | 1.586 | 1.431 | 1.557 | 1.206 | 1.436 |
| Me-Et ₂ -BH ₃ -MeEtK- <i>top</i> | 1.524 | 1.575 | 1.404 | 1.563 | 1.204 | 1.438 |
| Me-Et ₂ -BH ₃ -MeEtK- <i>bottom</i> | 1.505 | 1.587 | 1.433 | 1.563 | 1.206 | 1.436 |
| Ad-Me ₂ -BH ₃ -MeEtK- <i>top</i> | 1.542 | 1.581 | 1.398 | 1.569 | 1.205 | 1.442 |
| Ad-Me ₂ -BH ₃ -MeEtK- <i>bott.</i> | 1.516 | 1.551 | 1.402 | 1.580 | 1.199 | 1.444 |
| Ad-Et ₂ -BH ₃ -MeEtK- <i>top</i> | 1.545 | 1.578 | 1.399 | 1.573 | 1.205 | 1.442 |
| Ad-Et ₂ -BH ₃ -MeEtK- <i>bottom</i> | 1.518 | 1.552 | 1.404 | 1.584 | 1.199 | 1.442 |

Необходимо отметить, что в результате взаимодействия с молекулой кетона происходит нарушение планарности боролидинового кольца. В то же время наблюдается изменение длины связи C-O и в молекуле присоединенного кетона (1.23Å-1.24Å) по сравнению со свободной (1.21Å). Одновременно происходит и ослабление связи B-H в присоединенной молекуле борана (1.21Å-1.22Å), что важно для эффективности процесса перемещения гидрид-иона на карбонильный атом углерода метилэтилкетона.

Сравнение энергий образования всех оптимизированных аддуктов указывает на тот факт, что реакция кетона с *bottom*-комплексом катализатор-боран является более предпочтительной по сравнению с аналогичной реакцией с участием соответствующего *top*-комплекса.

bottom-КОМПЛЕКС*top*-КОМПЛЕКС

Анализируя представленные данные можно предположить, что ключевую роль в обеспечении высокой стереоселективности реакции играет адамантический заместитель, находящийся вблизи реакционных центров. Именно он обеспечивает существенную разницу в энергиях *top*- и *bottom*-комплексов для аддуктов катализатор-боран и катализатор-боран-кетон.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ [1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-а]ПИРИМИДИНА И ИХ ТЕТРАЗОЛЬНЫХ АНАЛОГОВ

Швец Е.Г., Мануенков Д.А., Колосов М.А., Орлов В.Д.

Кафедра органической химии

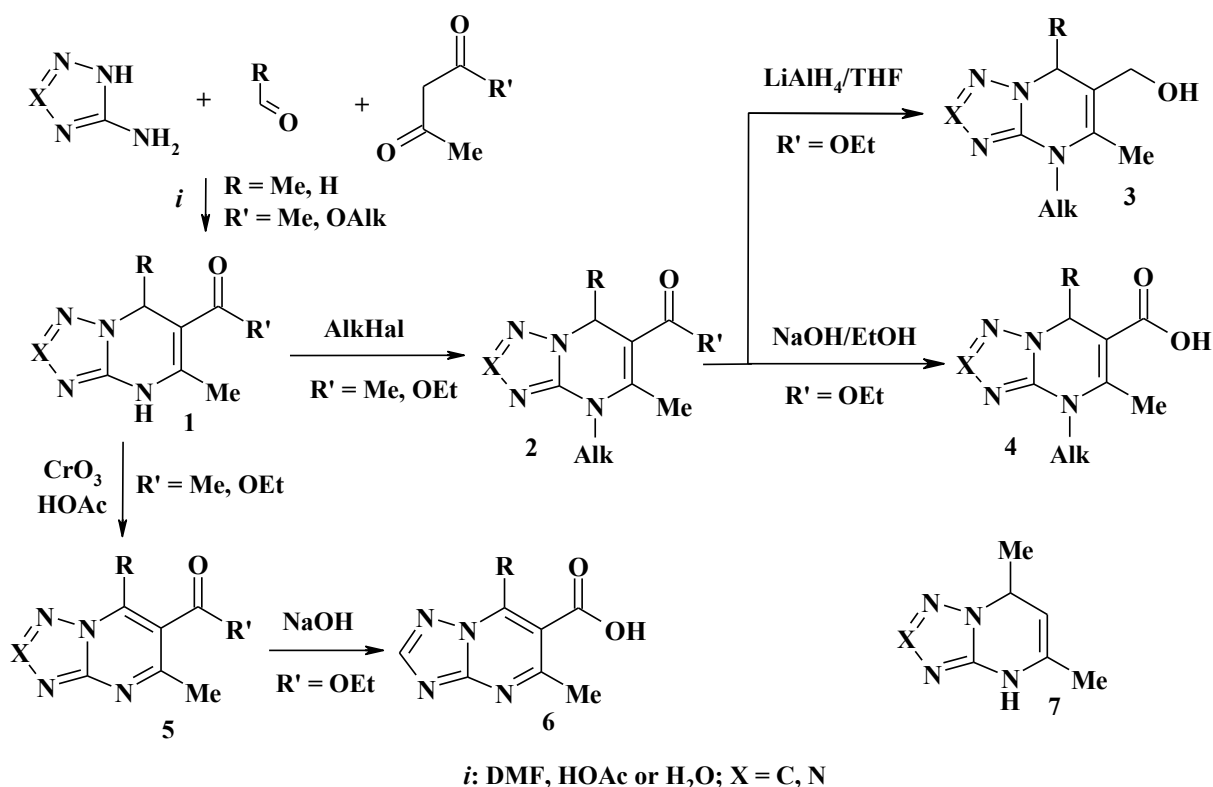
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

61077, Харьков, пл. Свободы, 4

fan25lena@rambler.ru

На сегодняшний день имеется достаточно много информации о дигидропроизводных [1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинов и родственных соединениях, что обусловлено их синтетической доступностью, биологической активностью и возможностью их использования в качестве модельных соединений [1, 2]. Несмотря на большое количество исследований, до настоящего времени не был изучен ряд вопросов относительно синтеза и свойств 7-незамещенных и 7-метилированных производных 6-С(О)R-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидинов и их тетразольных аналогов. Подчеркнем, что особый интерес вызывают соединения этого класса, содержащие различные функциональные группы (альдегидные, кислотные, спиртовые и др.) и обладающие относительно малой молекулярной массой (менее 300 г/моль), т. н. билдинг-блоки.

Цель данной работы – синтез новых 7-незамещенных и 7-метилпроизводных 4,7-дигидро[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидина, содержащих в положении 6 различные функциональные группы, их тетразольных аналогов и изучение их химических свойств.



Исходные соединения **1** были получены в ДМФА, HOAc или в воде.

В результате алкилирования соединений **1** в гетерогенной системе MeCN–KOH–H₂O или в системе ДМФА–NaN были выделены N(4)-алкилированные соединения **2**, которые восстанавливаются LiAlH₄ до спиртов **3**. В результате щелочного гидролиза соединений **2** были получены кислоты **4**.

Окисление соединений **1** приводит к ароматическим эфирам **5**, которые гидролизуются с образованием кислот **6**.

Кроме того, были исследованы пути синтеза 6-незамещенных дигидропроизводных **7**, а также их химические превращения.

Индивидуальность полученных веществ контролировалась с помощью ТСХ. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-, ¹H- и ¹³C ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

[1] V.V.Lipson [et. al] // J. Heterocycl. Chem. – 2003. – Vol. 40. – P. 1081-1086.

[2] М. А. Колосов, О. Г. Кулык, Л. В. Чепелева, В. Д. Орлов // Вестник Харьковского национального университета. – 2013. – 22(45). – С. 39–44.

СИНТЕЗ N-КАРБОКСІАЛКІЛНАФТАЛІМІДІВ З ЗАЛИШКАМИ ПЕРВИННИХ ТА ВТОРИННИХ АМІНІВ В ПОЛОЖЕННЯХ 4 ТА 5

Шевченко М.В., Ушецька О.Ю., Федько Н.Ф.

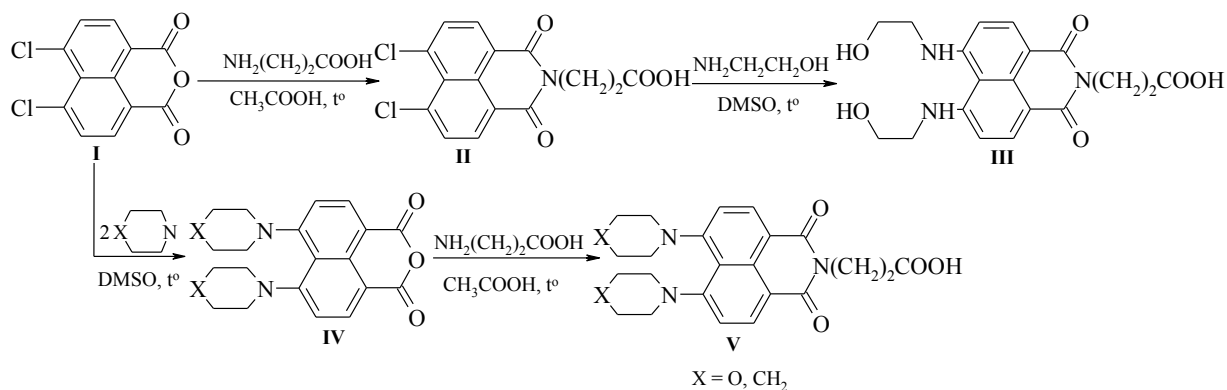
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна
fedko@onu.edu.ua

Переважна більшість відомих люмінофорів нафталімідного ряду містять електронодонарний замісник у положенні 4 нафталінового ядра. Змінювати їх властивості, такі як інтенсивність флуоресценції або тривалість світіння люмінофора, можна введенням електронодонорного замісника у положення 5.

Люмінофори нафталімідного ряду з залишками етаноламіну в положеннях 4, 5 та з карбоксіетильним замісником в імідному фрагменті (III) отримані амінолізом 4,5-дихлоронафталенового ангідриду (I) β-аланіном в оцтовій кислоті та подальшою взаємодією імідру (II) з етаноламіном в диметилсульфоксиді.

2-Карбоксіетилнафталімідри з залишками піперидину та морфоліну (V) в положеннях 4 та 5 синтезовані взаємодією 4,5-дихлоронафталенового ангідриду (I) з відповідними вторинними амінами в диметилсульфоксиді та подальшим амінолізом ангідридів (IV) β-аланіном в оцтовій кислоті.

4,5-Дихлоронафталеновий ангідрид (I) отриманий хлоруванням аценафтену та подальшим окисненням 5,6-дихлороаценафтену.



Отримані сполуки є кристалічними речовинами помаранчевого кольору, які люмінесціюють в жовто-зеленій області спектру.

N-Карбоксіалкілнафталімідри з електронодонорними замісниками в положеннях 4 та 5 здатні до ковалентного зв'язування з аміногрупами різних біологічних об'єктів завдяки наявності в їх структурі карбоксильної групи.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ЧАСТИЧНО ГИДРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДИНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Белая И.Г.¹, Шило И.И.², Комыхов С.А.¹

¹ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

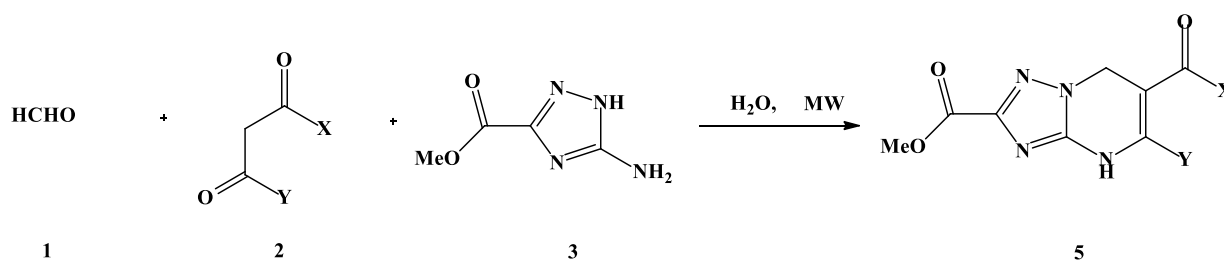
irina-shilo@yandex.ru

Пиримидинтионы и азолопиримидины с узловым атомом азота и их дигидропроизводные сегодня привлекают все больше внимания фармацевтической индустрии. Среди данных классов соединений имеется большое количество представителей с высокой биологической активностью [1-4], а некоторые из них уже используются в качестве лекарственных средств [5-6]. Кроме того, как тетрагидропиримидинтионы, так и дигидропроизводные азолопиримидина с узловым атомом азота привлекательны с точки зрения теоретической органической химии как представители с устойчивой дигидроструктурой.

Цель данного исследования – синтез новых соединений в ряду производных дигидропиримидина с низкой молекулярной массой, не содержащих арильных заместителей.

В данной работе был разработан новый способ получения производных 4,7-дигидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидина, а также 1,2,3,4-тетрагидропиримидинтиона посредством трехкомпонентной конденсации исходных соединений. В качестве реализации принципов «зеленой химии» – использование экологически безопасных растворителей – предложено проведение многокомпонентной конденсации в водной среде. Реакция проводилась в условиях микроволнового излучения.

Предложенный нами способ получения дигидроазолопиримидинов и тетрагидропиримидинтионов, предполагает трехкомпонентное взаимодействие альдегида, метиленактивного дикарбонильного соединения (ацетилацетона, ацетоуксусного эфира и его производных) и 1,3-бинуклеофильной компоненты (в данном случае – 3-амино-1,2,4-триазол и тиомочевина). Использование воды в качестве реакционной среды имеет ряд преимуществ по сравнению с другими растворителями [7]. Предложенный метод дает возможность синтезировать целевые продукты с высокими выходами и высокой степенью чистоты при затрате минимального количества времени.



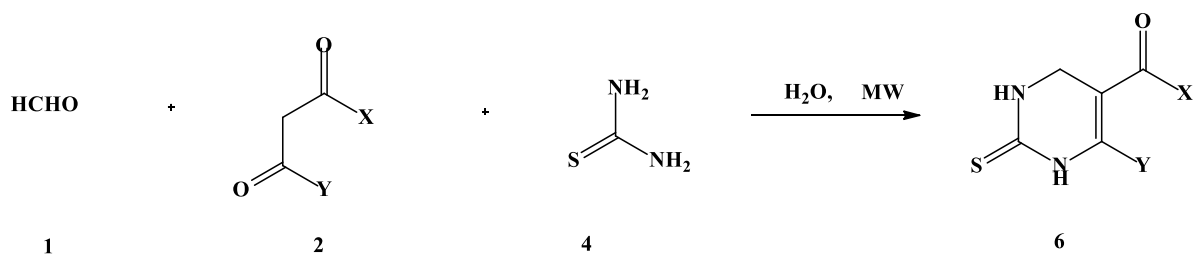


Табл. 3. Перечень заместителей в продуктах 5-6.

| | X | Y |
|----|------------------|-------------------------------|
| 5a | CH ₃ | CH ₃ |
| 5b | OCH ₃ | C ₃ H ₇ |
| 6a | CH ₃ | CH ₃ |
| 6b | OCH ₃ | CH ₃ |

Соединения идентифицированы с помощью спектроскопии ЯМР ¹, ИК и масс-спектроскопии.

[1] T. Yasuda, T. Iwamoto, M. Ohara, S. Sato // Jpn. J. Pharmacol. – 1999. – No 79. – P. 65.

[2] G.F Yang, Lu R.F, Fei N.X. // Chin. J. Chem.. – 2000. – No 18. – P. 435.

[3] Ma. Y. Qian, C. Wang, L. Yang, //M. J. Org. Chem. – 2000. – No 65. –p. 3864-3868;

[4] G. John Allen, P. B. Matthew. // Journal of Medicinal Chemistry. – 2009. – Vol. 52. – No 22. – p. 7044 – 7053.

[5] Atwal K. et al. // J. Med. Chem. – 1991. – No 34. – P. 806.

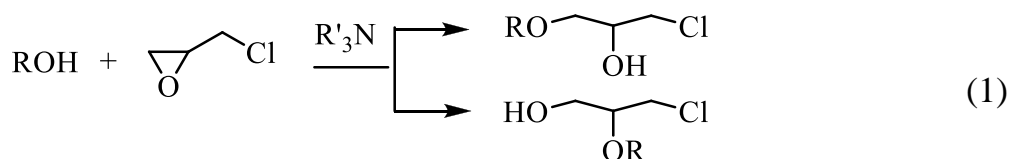
[6] Atwal K.. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 1991. – No. 1. – P. 291.

[7]A. Mobinikhaledi, N. Foroughifar. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. – 2012. – No 187. – p. 728–734.

ПОВЕДІНКА ТРЕТИННИХ АМІНІВ У РЕАКЦІЇ АЦЕТОЛІЗУ ХЛОРМЕТИЛОКСИРАНУ

Бахтін С. Г., Ютілова К. С., Беспалько Ю. М., Швед О. М.
Донецький національний університет
yuta-ks@yandex.ru

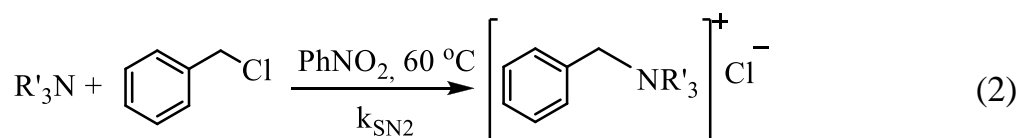
Взаємодія протонодонорних реагентів (ROH) з епіхлоргідрином (ЕХГ) (реакція (1)) лежить в основі синтезу гліцидилових ефірів – мономерів для отримання полімерів з широким спектром застосування. Відомо, що ефективними каталізаторами цієї реакції виступають третинні аміни.



Реакція (1) є важливою не лише з практичної точки зору, а також як модель для вивчення впливу будови сполук на їх реакційну здатність. Незважаючи на значну кількість робіт, які присвячені дослідженню взаємодії оксиранів з протонодонорними реагентами, актуальним залишається з'ясування ролі $\text{R}'_3\text{N}$ в реакції (1). Поведінка амінів враховується в рамках загальноосновного (механізм I) чи нуклеофільного (механізм II) каталізу.

Метою роботи є вивчення впливу будови амінів на їх каталітичну активність для встановлення механізму реакції (1).

Об'єктом дослідження обрано ацетоліз ($\text{R} = \text{CH}_3\text{CO}$) ЕХГ при $\text{R}'_3\text{N} = \text{Py}$, Et_3N , Bu_3N за температури 60°C у надлишку ЕХГ. В якості міри нуклеофільності амінів використовували константу швидкості реакції кватернізації $\text{R}'_3\text{N}$ за участю BnCl ($k_{\text{SN}2}$):



Контроль за ходом процесів здійснювали методом кислотно-основного (реакція (1)) та аргентометричного (реакція (2)) потенціометричного титрування.

У випадку реалізації механізму I слід чекати на безпосередній зв'язок $\lg k_{\text{kat}} \text{R}'_3\text{N}$ з основністю амінів ($\text{pK}_a \text{R}'_3\text{NH}^+$), а для механізму II повинен спостерігатись зв'язок $\lg k_{\text{kat}}$ з нуклеофільністю $\text{R}'_3\text{N}$.

На основі дослідження кінетичних закономірностей реакцій (1) і (2) встановлено наступні залежності для $\lg k_{\text{kat}} (\text{R}'_3\text{N})$:

$$\lg k_{\text{kat}} = - (4,22 \pm 0,37) + (0,04 \pm 0,04) \text{pK}_a, r = 0,713 \quad (3)$$

$$\lg k_{\text{kat}} = - (1,35 \pm 0,16) + (0,58 \pm 0,04) k_{\text{SN}2}, r = 0,998 \quad (4)$$

Таким чином, виходячи з отриманих кореляційних залежностей для рівнянь (3) і (4), зроблено висновок, що в реакції (1) на поведінку амінів впливає їх нуклеофільна здатність, а не основні властивості.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

| | | | |
|--------------------|----------|------------------|----------|
| Chefranov E. V. | 176 | Броварец В. С. | 196 |
| Fedorenko E. Y. | 176 | Брылева Е.Ю. | 49, 107 |
| Gushikem Y. | 90 | Бугор Л.Н. | 16 |
| Karaush N. N. | 29 | Будішевська О.Г. | 207 |
| Minaev B. F. | 29 | Булах О.В. | 62 |
| Prytkina M.S. | 176 | Бурбан А.Ф. | 134 |
| Zakharov A. V. | 176 | Буряк Є.І. | 72 |
| Абдурахманова Э.Р. | 196 | Бушуєв А.С. | 146 |
| Абрамов М.В. | 143 | Вакалюк А.В. | 121 |
| Абрамянц М.Г. | 213 | Вакслер Е.А. | 18 |
| Авдеенко А.П. | 222, 234 | Варениченко С.А. | 244 |
| Агеенко В.Н. | 166 | Варченко В. В. | 74 |
| Алдександров О.В. | 117 | Васькевич А.І. | 236 |
| Алексеева Н.С. | 198 | Вахула А.Р. | 204 |
| Ал-Огаили М. Д. К. | 200 | Ващенко О.В. | 20 |
| Андрощук Д.С. | 111 | Вед М.В. | 193 |
| Атаманова Г.А. | 113 | Ведь М.В. | 123 |
| Афанасенко Э.В. | 54 | Веселова І.В. | 248, 249 |
| Бабак Н.Л. | 226 | | 251, 252 |
| Бабіжецький В. С. | 23 | Витюкова Е.О. | 100 |
| Базель Я.Р. | 84 | Вовк М.В. | 236 |
| Балика И.А. | 164 | Водолазкая Н.А. | 179 |
| Банников Л.П. | 55 | Волков С.В. | 25 |
| Барсова З.В. | 117 | Володина А. Н. | 75 |
| Басок С.С. | 215 | Воронов Г.К. | 37 |
| Батрак А.С. | 66 | Воронов С.А. | 207 |
| Баумер В.М. | 15 | Вьюнник И.Н. | 35 |
| Бахалова Є. А | 201 | Гаврилина Л.А. | 47 |
| Бахмет А.В. | 115 | Гайдай Я.М. | 21 |
| Бахтін С. Г. | 259 | Галстян Т.М. | 146 |
| Безкровная Е.Ю. | 68 | Гапон Ю.К. | 123 |
| Безугла Т.М. | 121 | Гембара М. В. | 23 |
| Белая И.Г. | 257 | Герман Н.В. | 133 |
| Беликов К. Н. | 74, 82 | Гладій А.І. | 205 |
| Бережницька О.С. | 44 | Глушкова М.А. | 123 |
| Бершадський Б.В. | 117 | Гнида М.П. | 84 |
| Беспалько Ю. М. | 259 | Гніздюх Ю.А. | 125 |
| Блажеєвський М.Є. | 78 | Головченко А. В. | 196 |
| Богомазова В.О. | 202 | Горак Ю.І. | 204 |
| Бойко Г.І. | 91 | Горбик П.П. | 143, 152 |
| Бойченко Д. С. | 70 | Гордієнко М.О. | 127 |
| Бондаренко М.О. | 15 | Горелов Б.М. | 150 |
| Борейко О.С. | 108 | Горобець М.Ю. | 242 |
| Бородавка Е.С. | 119 | Граненко Т. С. | 129 |
| Бричка А.В. | 150 | Грицай Л.В. | 131 |
| Бричка С.Я. | 150 | Гріщенко Л.М. | 121 |

| | | | |
|------------------|------------|-------------------|----------|
| Губецька Т.С. | 76 | Клішин А.В. | 145 |
| Губский С.М. | 104, 148 | Кобилінська Н.Г. | 76 |
| Гуменецький Т.В. | 241 | Коваль М. І. | 140 |
| Демчина І.І. | 133 | Ковач А. А. | 80 |
| Демчук З.І. | 207 | Козырев А. В. | 218 |
| Десенко С.М. | 49 | Козяр М.А. | 123 |
| Джоджик О.Я. | 134 | Колбасюк О.О. | 146 |
| Діденко К.С. | 209 | Колесник І.С. | 134 |
| Діюк В.Є. | 121 | Коломоєць О.С. | 220 |
| Довбій Я.М. | 25 | Коломойцев А.О. | 232 |
| Дорошук Р.О. | 20, 27 | Колос Н. Н. | 217, 230 |
| Драпайло А. Б. | 74 | Колосов М. А. | 161, 200 |
| Дутка В. С. | 140 | | 254 |
| Дьяконенко В.В. | 136 | Колядко Я.И. | 148 |
| Евлаш В.В. | 50, 148 | Комыхов С.А. | 257 |
| Ельцов С. В. | 156, 158 | Коневская Э.В. | 81 |
| Ерємина А.М. | 211 | Коновалова С.А. | 222, 234 |
| Ефимов П.В. | 108 | Корнійчук О.О. | 152 |
| Ефимова Н.В. | 172 | Котел Л.Ю. | 150 |
| Євтухов В. О. | 78 | Котляр В.Н. | 232 |
| Жигалова А. А. | 137 | Котур Б. Я. | 23 |
| Загорулько С.П. | 244 | Кравченко А.В. | 64 |
| Запорожец И.А. | 138 | Кравченко В.В. | 82 |
| Запорожець О.А. | 91, 96 | Красноперова А.П. | 172 |
| Заставська Г. М. | 140 | Круглицька В.Я. | 33 |
| Затовський І.В. | 15, 38, 40 | Кузнецова Т.О. | 50 |
| Захарченко Б.В. | 27 | Кузьмін В.Є. | 225 |
| Звягин Е. Н. | 212 | Кулык О. Г. | 200 |
| Зінько Л.С. | 91 | Кусяк А.П. | 152 |
| Зубатюк Р. И. | 218 | Кусяк Н.В. | 143 |
| Ивкова Т.И. | 82 | Кушко А.О. | 248, 249 |
| Іванченко Д. Г. | 229 | | 251, 252 |
| Ільницький Д. М. | 141 | Лавра В.М. | 84 |
| Ілюха М.Г. | 117 | Лавриненко О.М. | 154 |
| Калашников Ю.В. | 31 | Лагута А. Н. | 156 |
| Калашникова А.Н. | 31 | Лазарева Я.И. | 35 |
| Калинский А.М. | 213 | Лампека Р.Д. | 20, 27 |
| Калугин О.Н. | 50, 104 | Ларук М.М. | 205 |
| | 148,166 | Ларук Ю.В. | 157 |
| | 167,187 | Лацыба А. Н. | 85 |
| Камінський О.М. | 143 | Левицький В.Є. | 157, 223 |
| Камнева Н.Н. | 127, 181 | | 241 |
| Карнаухова Ю.О. | 215 | Левицький В. О. | 23 |
| Качалова А.С. | 31 | Левченко Н.О. | 37 |
| Кінжибало В.В. | 204 | Левчик В.М. | 76 |
| Кіреєва В.В. | 217 | Лега Д.О. | 242 |

| | | | |
|--------------------|------------|--------------------|----------|
| Леонова Н.А. | 66, 89, 95 | Николаевский Д.В. | 232 |
| Леонова Н.Г. | 113 | Николенко Н.В. | 31 |
| Лига Р.І. | 113 | Новиков Д.О. | 166 |
| Литвин Р.З. | 204 | Обушак М.Д. | 204 |
| Литвин Ю.А. | 159 | Огер А.А. | 167 |
| Литвинова Ю.Л. | 158 | Одарюк В.В. | 202 |
| Лівіцька О.В. | 38, 40 | Одинцова А.П. | 47 |
| Ломов Д.А. | 213 | Одноволова А.М. | 49 |
| Лукашова М.С. | 107 | Ольховская К.А. | 89 |
| Лукашук Е. И. | 196 | Омельчук А.О. | 131 |
| Луценко Н.В. | 98 | Онижук Н.О. | 90 |
| Луцюк А.Ф. | 215 | Орлов В. Д. | 200, 254 |
| Лысенко Е.Н. | 222 | Остапенко Е.В. | 168 |
| М'якуш О. Р. | 23 | Осьмаков О.Г. | 33 |
| Макогон В.М. | 159 | Павленко О.Ю. | 154 |
| Малаховська Т.О. | 57 | Палаш А.К. | 50 |
| Мальцев Г.В. | 100 | Панасенко М.А. | 52 |
| Мануєнков Д.А. | 254 | Пантелеймонов А.В. | 161 |
| Мареха Б.А. | 187 | Пантелеймонов А.В. | 90 |
| Марков В.В. | 72 | Панченко В.Г. | 35, 50 |
| Марков В.И. | 244 | Панчина А. Л. | 170, 191 |
| Маслова Я.А. | 86 | Паустовська А.С. | 91 |
| Масюк А.С. | 223 | Пахомова В.М. | 185 |
| Медведевських Ю.Г. | 177 | Пашкевич В.П. | 233 |
| Милова А. О. | 229 | Перлова Н. А. | 129, 170 |
| Миронюк А.В. | 42 | | 191 |
| Миронюк О.В. | 145 | Петрановська А.Л. | 143, 152 |
| Мироняк М.О. | 98 | Печерица Ю.С. | 93 |
| Мирошникова К.О. | 42 | Пилипчук Є.В. | 152 |
| Михальчук В.М. | 113 | Пирожок О.В. | 54 |
| Міхралієва А.А. | 161 | Погребняк О. С. | 85 |
| Міщенко А.М. | 44 | Полищук М.В. | 234 |
| Мокшина О.Г. | 225 | Полігас О.В. | 133 |
| Морина Д.А. | 226 | Полюжин І.П. | 205 |
| Муатс А. | 227 | Полянская А.И. | 172 |
| Мячина И.В. | 88 | Пономаренко Т.В. | 163 |
| Назаренко М.В. | 229 | Похилко А.В. | 55 |
| Назаренко Н.В. | 230 | Придатко А.В. | 174 |
| Нарожная В.В. | 46 | Пузан А.М. | 15 |
| Науменко В.А. | 163 | Пустовар О.В. | 57 |
| Недоступ В.І. | 225 | Радкевич В.З. | 121 |
| Неїло А.Б. | 62 | Реброва Т.П. | 163 |
| Ненастина Т.А. | 123 | Рибалка Ю.А. | 235 |
| Непомящая Л.С. | 164 | Родіонов В.М. | 248, 249 |
| Нестеренко С.А. | 244 | | 251, 252 |
| Никитин С.В. | 104 | Рощина Е. В. | 158 |

| | | | |
|--------------------|------------|-------------------|----------|
| Рубцов В.И. | 115 | Фарат О.К. | 244 |
| Рыбалка С.Н. | 104 | Федорець Д.В. | 98 |
| Рябчунова А.В. | 167 | Федорович С.Р. | 33, 185 |
| Сабов М.Ю. | 57 | Федосенко А.А. | 100 |
| Савка М.З. | 207 | Федько Н.Ф. | 256 |
| Салієва Л.М. | 236 | Филатов Я.И. | 187 |
| Самойленко Т. Ф. | 238 | Філеп М.Й. | 57 |
| Самойлова Э.С. | 240 | Флейшер Г.Ю. | 60, 62 |
| Самойлюк Д.С. | 241 | Фоцан А.Л. | 148 |
| Сараев В. Е. | 212 | Хайрулин А.Р. | 233 |
| Сахненко М.Д. | 111, 193 | Харченко А.Ю. | 189 |
| Сахненко Н.Д. | 123 | Харченко С.Г. | 107 |
| Сахно Я. И. | 218 | Холін Ю.В. | 90, 161 |
| Сезоненко Т.О. | 177 | Холодняк С.В. | 246 |
| Семененко А.Н. | 211 | Хоменко Д.М. | 20, 27 |
| Семененко О.М. | 235 | Христенко И.В. | 168 |
| Семенчук Т.Ю. | 161 | Цихановська І.В. | 117 |
| Семко М.М. | 242 | Цюпко Ф.І. | 205 |
| Семченко Г.Д. | 52 | Чайка М.І. | 143 |
| Серебряков И.М. | 240 | Чебаненко Е.А. | 54 |
| Сигаєва А.К. | 202 | Чебанов В.А. | 212, 218 |
| Ситник Н.С. | 240 | Черановский В.О. | 183 |
| Сінельникова М. А. | 201 | Чергинец В.Л. | 163 |
| Скнар И. В. | 137 | Чередниченко Е.В. | 102 |
| Скнар Ю. Е. | 137 | Чередніченко А.С. | 248, 249 |
| Сливка Н.Ю. | 236 | | 251, 252 |
| Слободяник М.С. | 15, 38, 40 | Черемных О.С. | 129 |
| Сморцова Е.Ю. | 166 | Черних В.П. | 242 |
| Созанський М.А. | 58 | Черній В.Я. | 25 |
| Софронов А.А. | 179 | Чернобай Ю.В. | 104 |
| Софронов Д.С. | 18, 49 | Черножук Т.В. | 104, 119 |
| Старолат Е.Е. | 52 | Чернышева О.С. | 86 |
| Струтинська Н.Ю. | 15, 38, 40 | Чернюк О.О. | 170, 191 |
| Сушко В.С. | 91 | Чернявская А.Ю. | 106 |
| Татаріна Т.С. | 95 | Чечіна Н.В. | 217 |
| Титова Н. П.75 | 68, 75, 80 | Чигирин О.И. | 107 |
| | 81, 88, 93 | Чудак Д.М. | 64 |
| Ткач В.І. | 98 | Шалыгина О.В. | 47 |
| Ткаченко В.В. | 181 | Шамота Т.В. | 248, 249 |
| Ткаченко О.С. | 90 | | 251, 252 |
| Токарев В.В. | 183 | Шаповал П.Й. | 58 |
| Третьякова І.М. | 25 | Швед О. М. | 201, 213 |
| Трохименко А. Ю. | 96 | | 259 |
| Трохименко О. М. | 70 | Швец Е.Г. | 254 |
| Трунова О.К. | 21, 44 | Шевченко М.В. | 256 |
| Ушецька О.Ю. | 256 | Шевченко Р.О. | 193 |

| | |
|------------------|--------------------------|
| Шемчук Л.А. | 242 |
| Шендрик А.Н. | 202 |
| Шило И.И. | 257 |
| Шишкин О.В. | 136 |
| Шишкина С.В. | 136, 212 |
| Шматкова Н.В. | 16, 46 |
| Шовкова Г.В. | 21 |
| Шутка В.Д. | 108 |
| Щербаков И. Б-Х. | 107 |
| Щукін Ю.С. | 154 |
| Юрченко О.И. | 68, 75, 80 81, 88, 93 |
| Ютілова К. С. | 259 |
| Ятчишин Й.Й. | 58, 205 |
| Яцишин М.М. | 125, 133 159 |

ЗМІСТ

| | |
|----------------------------|-----|
| Програма конференції | 3 |
| Неорганічна хімія..... | 14 |
| Аналітична хімія | 65 |
| Фізична хімія..... | 124 |
| Органічна хімія..... | 150 |
| Авторський покажчик..... | 261 |

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

VII Всеукраїнська наукова
конференція студентів та аспірантів
"Хімічні Каразінські читання – 2015"
(ХКЧ'15)

Тези доповідей

20–22 квітня 2015 року

Відповідальний за випуск *Н.О. Леонова*

Комп'ютерне верстання *А.С. Батрак*

Підписано до друку 18.03.15. Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк ризографічний. Ум. друк. арк. 17,06. Тираж 160 прим.

Видавець і виготовлювач
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна
Тел.: 707-24-32